



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

VYTLAČOVÁNÍ VRSTEVNATÝCH KERAMICKÝCH TĚLES

COEXTRUSION OF LAMINATED CERAMIC BODIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JAROSLAV KAŠTYL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN TRUNEC, dr.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/11

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jaroslav Kaštyl

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vytlačování vrstevnatých keramických těles

v anglickém jazyce:

Coextrusion of laminated ceramic bodies

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Koextruze představuje jednoduchou a ekonomickou metodu pro přípravu vrstevnatých keramických těles. Metoda spočívá ve společném vytlačování dvou nebo více keramických suspenzí, u kterých nedojde k vzájemnému promíchání. Pro koextruzi vrstevnatých keramik lze s výhodou použít termoplastické vytlačování, které zjednodušuje přípravu keramických směsí a vlastní metodu koextruze.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je upravit kapilární reometr pro účely termoplastického vytlačování keramiky a experimentálně ověřit možnost termoplastické koextruze jednoduchých vrstevnatých keramik.



Seznam odborné literatury:

1. Rahaman, M. N.: Ceramic Processing and Sintering. Boca Raton, CRC Press, 2007.
2. Trunec, M. : Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion. J. Eur. Ceram. Soc., vol. 24, 1994, 645–651.
3. Shenoy, A.V. : Rheology of Filled Polymer Systems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/11.

V Brně, dne 16.11.2010



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

V diplomové práci byl vypracován literární přehled metody termoplastické koextruze a na jeho základě bylo studováno vytlačování homogenních a jednovrstevných keramických těles na bázi materiálů ZrO_2 , Al_2O_3 , ZTA a ATZ. Pro termoplastické vytlačování byl upraven kapilární reometr, navrženy a vyrobeny vytlačovací trysky. Metodou termoplastické koextruze byly připraveny homogenní keramické tyčinky a jednovrstevné tyčinky se strukturou jádro/vrstva: $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2/ATZ a $\text{ZTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$. U vrstevnatých těles byla hodnocena kvalita rozhraní a defekty vznikající při zpracování. Pro zhodnocení struktury a defektů vrstevnatých těles byly využity technologické parametry a vlastnosti homogenních těles připravených z jednotlivých materiálů. Termoplastickou koextruzí bylo možné připravit keramické jednovrstevné tyčinky se strukturou jádro/vrstva: ZrO_2/ATZ a $\text{ZTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o průměru $\sim 2,5$ mm a délce ~ 45 mm s drobnými defekty.

Klíčová slova: keramika, jednovrstevný kompozit, termoplastická koextruze, ZrO_2 , Al_2O_3

ABSTRACT

In the diploma thesis, an overview of the existing literature focused on the thermoplastic co-extrusion method was worked out and based on the findings, extrusion of the monolayer and homogenous bodies from ZrO_2 , Al_2O_3 , ZTA a ATZ was studied. For thermoplastic extrusion the capillary rheometer was modified and the nozzle was designed and fabricated. Applying the co-extrusion method, homogenous ceramic rods and monolayer rods in structure core/layer: $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2/ATZ and $\text{ZTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ were fabricated. In monolayer rods, the interface quality and defects that originate during preparation were evaluated. Technological parameters and properties of homogenous rods were used to rate the structure and defects in monolayer rods. Monolayer rods ZrO_2/ATZ and $\text{ZTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with 2.5 mm diameter and 45 mm length (containing small defects) were prepared by thermoplastic co-extrusion.

Key words: ceramics, monolayer laminate, thermoplastic co-extrusion, ZrO_2 , Al_2O_3

KAŠTYL, J. Vytlačování vrstevnatých keramických těles. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr..

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně, dne 27. 5. 2011

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Martinu Trunci, Dr. za odborné vedení a pomoc při vypracování této práce. Dále pak děkuji za pomoc panu Janečkovi a paní Ing. Zdence Skálové za pečlivou asistenci při práci v laboratořích.

OBSAH

1 ÚVOD	1
2 LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	2
2.1 Homogenní keramiky	2
2.1.1 Typy keramik	3
2.2 Vrstevné keramiky	5
2.2.1 Slabě vázané rozhraní vrstev	6
2.2.2 Silně vázané rozhraní vrstev	7
2.3 Přehled technologie pokročilých keramických materiálů	8
2.3.1 Úprava prášků	8
2.3.2 Technologie tvarování vrstevnatých keramik	9
2.3.3 Extrakce pojiva, sušení	12
2.3.4 Slinování	13
2.3.5 Konečné opracování	14
2.4 Termoplastická koextruze	15
2.4.1 Keramická extruze, popis metody	15
2.4.1.1 Výběr a úprava keramických práškových materiálů	17
2.4.1.2 Výběr a složení pojiv	18
2.4.2 Koextruze kompozitních keramik	19
2.4.2.1 Současné vytlačení směsí do více vrstev	19
2.4.2.2 Koextruze složených extrudátů	22
2.5 Extrakce pojiva	24
2.5.1 Kapilární extrakce	24
2.5.2 Mechanismy a fáze tepelné extrakce	25
2.6 Defekty během extruze a koextruze	27
3 CÍLE PRÁCE	30
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1 Použité materiály	31
4.2 Příprava plastických směsí	33
4.3 Příprava keramických vzorků	34
4.3.1 Plán extruze a koextruze	34
4.3.2 Technologický postup	34
4.3.3 Extrakce pojiva	35

4.3.4	Slinování	36
4.3.5	Příprava vzorků pro studium mikrostruktury	36
4.4	Úprava kapilárního reometru a návrh trysek	38
4.5	Metody hodnocení	41
4.5.1	Hodnocení pravidelnosti tloušťky vrstev	41
4.5.2	Pórovitost extrahovaných tyčinek	41
4.5.3	Hustota slinutých tyčinek	41
4.5.4	Stanovení velikosti zrna	42
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	43
5.1	Vliv přípravy na rovnoměrnost a kvalitu vrstvy	43
5.1.1	Promísení směsí ve vrstvě	43
5.1.2	Zúžení kompozitu vlivem vlastního zatížení	46
5.2	Praskání vrstev při extrakci pojiva a prohýbání při slinování	47
5.2.1	Kompozit Z/TM	47
5.2.2	Kompozit Z/REY	52
5.2.3	Kompozit Z/ATZ	54
5.2.4	Kompozit ZTA/REY	56
5.2.5	Shrnutí defektů vyskytujících se po slinování	58
5.3	Hustota a mikrostruktura keramických tyčinek	59
5.3.1	Pórovitost extrahovaných homogenních tyčinek	59
5.3.2	Hustota slinutých homogenních tyčinek	60
5.3.3	Mikrostruktura homogenních tyčinek	60
5.3.4	Mikrostruktura rozhraní vrstevných keramik	62
6	ZÁVĚR	64
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	65

1 Úvod

Keramické materiály vykazují obecně vynikající teplotní stabilitu, vysokou tvrdost a dobrou odolnost proti korozi a otěru (erozi). Bohužel jsou monolitické keramiky jako konstrukční materiály citlivé kvůli jejich vlastní křehkosti. [1] Vrstevnaté keramiky se vyznačují často lepšími vlastnostmi, než mají keramiky monolitické, ale pouze za dodržení všech přesně stanovených podmínek při jejich přípravě.

Vrstevnaté keramické materiály se skládají ze dvou či více složek (vrstev), které mohou mít ostré nebo plynule se měnící rozhraní. Toto rozhraní se často projevuje odlišnými chemickými, mechanickými či jinými materiálovými vlastnostmi, a proto lze vrstevnaté keramiky řadit mezi kompozitní materiály. [2]

K přípravě vrstevných keramik (laminátů) se jako hlavní surovina používají čisté práškové chemikálie, stejné při výrobě pokročilé homogenní keramiky. Lamináty lze připravovat z oxidových keramik (např. ZrO_2 , Al_2O_3 , NiO , ...) a z keramik neoxidových (nitridy, karbidy, ...). Požadované výjimečné vlastnosti jsou dány jednoznačným chemickým složením a strukturou, přičemž výsledná mikrostruktura keramiky závisí na velikosti částic výchozí suroviny a to u všech tvarovacích metod, které vycházejí z práškového materiálu [3]. Posledním, vlastnosti silně ovlivňujícím faktorem, jsou právě použité metody tvarování a nanášení vrstev, kterých je v současnosti již několik. Patří mezi ně např. sekvenční suspenzní lití, odstředivé lití, „*Tape casting*“, elektroforetická depozice (EPD) a také koextruze [4,5].

Termoplastická koextruze je technologický proces vytlačování dvou nebo více materiálů (plastická směs aditiv a keramického prášku) současně za působení tepla prostřednictvím jediné trysky s jedním nebo více otvory uspořádanými tak, aby se jednotlivé materiály dokonale spojily a vytvořily laminární strukturu ještě před ochlazením [6]. Pro jednoduché i komplikované profily výrobků, například elektrody a elektrolyty palivových článků, které jsou většinou ve tvaru trubek, lze pro tvarování s výhodou použít této metody, která v sobě spojuje přesnost, kvalitu a umožňuje tak efektivní výrobu vrstevnatých keramik. Dále se termoplastická koextruze používá pro tvarování: vícevrstevných kondenzátorů, separačních membrán chemikálií a plynů, bioaktivních implantátů, citlivých senzorů k měření různých parametrů, jako je vlhkost, objem CO , O_2 a u dalších součástí s konstantním příčným průřezem [5,7,8,9].

2 Literární přehled řešené problematiky

Vlastní (inherentní) křehkost keramiky je hlavním rysem všech keramických materiálů – alespoň při pokojových teplotách, protože při teplotách nad 1000°C lze pozorovat určitou míru plasticity. Křehkost omezuje využití keramiky v konstrukčních aplikacích, ale také při výrobě technické keramiky. Největší kontrast tohoto problému je patrný při porovnání výroby kovových a keramických součástí:

- kovová součást je typicky získána ve dvou fázích: příprava materiálu do tvaru polotovaru (tyče, plechy, dráty, odlitky, atd.) a poté je vyrobena hotová součást (šrouby, karoserie automobilu,...). Technologie kovů využívají té skutečnosti, že většina kovů je dostatečně tvárná a obrobitelná, aby je bylo možné plasticky tvarovat (natahovat, ohýbat) a jsou dostatečně „měkké“, takže je lze snadno řezat, vrtat, soustružit atd.;
- výroba keramických součástí není oddělena od přípravy hutného keramického materiálu. Keramický prášek se určitou metodou zpevnění vytvaruje do požadovaného tvaru a při slinování se prášková hmota přemění fyzikálně-chemickými reakcemi do keramické fáze. Nelze tedy po slinutí keramického prášku výrazně upravovat a dotvářet výsledný tvar keramické součásti.

Křehkost keramik je možné alespoň částečně překonat těmito přístupy: 1. bezdefektní přípravou těchto materiálů, 2. hlubším poznáním makro i mikro mechanismu porušování křehkých materiálů a eliminaci kritického namáhání, 3. výzkumem nových materiálů a struktur s vyšší odolností proti porušení.

2.1 Homogenní keramiky

Homogenní keramiky se skládají z atomů tvořících pouze jeden typ keramiky. Například podle složení se keramiky mohou dělit na silikátové a nesilikátové keramické materiály a dále na oxidové a neoxidové keramické materiály. Nejběžnější struktury a zástupci keramik jsou uvedeny v tabulce 2.1 [5].

Tabulka 2.1 Běžné struktury a zástupci keramik

typ	koordinace kationt : aniont	krychlová soustava	šesterečná soustava
MX	6:6	NaCl, FeO, MnS, TiC	NiAs, FeS, NiS
	4:4	ZnS sfalerit, CuCl, AgI- γ	ZnS würtzit, AgI- β
MX ₂	8:4	CaF ₂ , ThO ₂ , ZrO ₂ , UO ₂	-
	6:3	CdCl ₂	CdI ₂ , TiS ₂
MX ₃	6:2		BiI ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃
M ₂ X ₃	6:4		Al ₂ O ₃ korund, Fe ₂ O ₃ ,
			V ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
ABO ₃		SrTiO ₃	FeTiO ₃ ilmenit,
AB ₂ O ₄		MgAl ₂ O ₄ spinel	Mg ₂ SiO ₄ olivín

2.1.1 Typy keramik

Silikátové keramické materiály

Silikáty se mohou také řadit mezi oxidovou keramiku, ale tvoří zvláštní samostatnou skupinu, protože jde o nejstarší používanou keramiku. Hlavní složkou silikátů jsou přírodní suroviny, jako je jíla a kaolín, a minoritní složkou mohou být uměle připravené oxidy pro zvýšení užitečných vlastností.

Silikátové keramiky se dělí do několika skupin. Silikáty založené na hlinitokřemičitanech (základem je kaolín/jíla, systém $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, porcelán, kamenina, pórovina a cihlářské výrobky), nebo na magnezium silikátech (na bázi mastku, systém MAS: $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, sem patří steatitová, cordieritová či forsteritová keramika). Speciální skupiny tvoří jemné keramiky na bázi zirkonu a mullitu a keramiky s nízkou teplotní roztažností, tzv. LAS keramiky (systém $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$), které jsou odolné proti teplotním šokům. [10]

Oxidové keramiky

Na rozdíl od silikátových keramik jsou jako počáteční suroviny u nesilikátových keramik voleny synteticky připravené keramické prášky.

Pojmem oxidová keramika, jedno- nebo vícefázová, se označuje obvykle keramika s mikrostrukturou tvořenou převážně jedním oxidem. Tyto keramiky jsou používány jak pro konstrukční, tak pro funkční aplikace. Keramiky tvořené komplexními oxidy, vytvořené např. reakcí v pevné fázi (titaničitany, ferity atd.) a silikátová keramika se obvykle do skupiny oxidových keramik nezařazují. [11]

V této práci byly pro výrobu vrstevnatých keramik použity především oxidy hlinitý (Al_2O_3) a zirkoničitý (ZrO_2), které jsou podrobněji popsány níže.

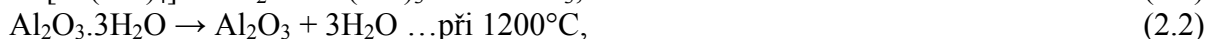
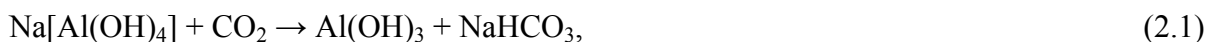
Oxid hlinitý - Al_2O_3

Oxid hlinitý je nejrozšířenějším a v průmyslové praxi nejpoužívanějším keramickým materiálem, díky jeho vynikajícím vlastnostem (viz. tab. 2.2) - je odolný proti otěru, žáruvzdorný, vysoce tvrdý. Uplatnění nachází v nejrůznějších oborech, ve strojírenství, medicíně, elektronice a v elektrotechnice, optice, chemickém průmyslu a také ve šperkařství.

Příprava prášku probíhá tzv. Bayerovým procesem [11]:

V prvním kroku reaguje NaOH s bauxitem (směs gibbsitu $\gamma-Al(OH)_3$, boehmitu $\gamma-AlO(OH)$ a diasporu $\alpha-AlO(OH)$ s nečistotami SiO_2 , Fe_2O_3 a TiO_2) a vzniká $Na[Al(OH)_4]$.

Dále, po odfiltrování pevných nečistot, probíhají tyto reakce:



Bayerovým procesem je možné odstranit nečistoty SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 a Na_2O a získat 99,5% čistý Al_2O_3 . Běžně je dostupný oxid hlinitý o čistotě 85 – 99,9% s požadovanou velikostí zrn.

Tabulka 2.2 Typické vlastnosti Al_2O_3 podle jeho čistoty [12]

Vlastnost	Značení-Rozměr	Čistota			
		80-86%	94,5-96,5%	96,5-99,0%	>99,0%
Hustota	ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3,3 – 3,6	3,6 – 3,9	3,71 – 3,92	3,75 – 3,99
Modul pružnosti	E [GPa]	260 – 330	300 – 370	340 – 375	340 – 410
Tvrdość	HV1.0 [GPa]	0,8 – 1	1,2 – 1,4	1,2 – 1,6	1,3 – 2
Pevnost (4bod. o.)	σ [MPa]	200 – 300	180-360	150-450	150-600
Weibullův modul	m [-]	5 – 15			
Poissonovo číslo	ν [-]	0,22 – 0,27			
Lomová houževnatost	K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	2,5 – 3,5	2,5 – 6,0	3,0 – 5,0	3,5 – 6,0
Teplotní roztažnost	α [10^{-6}K^{-1}]	4,5 – 5,5	5,1 – 5,4	5,1 – 5,4	5,4

Oxid zirkoničitý – ZrO_2

Oxid zirkoničitý je bílá krystalická látka. Pokud neobsahuje příliš příměsí má při pokojové teplotě monoklinickou krystalovou strukturu – tak jako přírodní, vzácně se vyskytující, minerál baddeleyit.

Má vynikající žáruvzdornost (teplota tavení je 2680°C), dobré optické vlastnosti, vynikající chemickou a korozní odolnost, odolnost proti opotřebení a nízkou tepelnou vodivost. Uplatnění nachází při výrobě bioimplantátů, kuchyňských nožů, tlakových ventilů, částí ložisek, součástí pro chemický průmysl. [9]

Pro výrobu ZrO_2 (rovnice 2.3 a 2.4) je nejdůležitější surovinou minerál zirkon, ZrSiO_4 .



Oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech krystalografických modifikacích, přičemž nejdůležitější je přeměna tetragonální fáze na monoklinickou, která je podstatou tzv. transformačně zpevněné keramiky[9].

Modifikace čistého ZrO_2 [11]:

- Monoklinický (m- ZrO_2 , $5,6 \text{ g/cm}^3$); termodynamicky stabilní při teplotách $\sim 25\text{-}950^\circ\text{C}$.
- Tetragonální (t- ZrO_2 , $6,1 \text{ g/cm}^3$); transformací z monoklinické fáze při ohřevu na $\sim 1150^\circ\text{C}$ nebo zpět na monoklinickou při chlazení při cca $950^\circ\text{C} \rightarrow$ martenzitická transformace s relativní objemovou změnou $\sim 4\text{-}5\%$.
- Kubický (c- ZrO_2 , $6,1 \text{ g/cm}^3$); transformace $t \leftrightarrow c$ při $\sim 2300^\circ\text{C}$. c- ZrO_2 taje při $\sim 2700^\circ\text{C}$.

Protože většina aplikací ZrO_2 vyžaduje částečnou nebo úplnou stabilizaci vysokoteplotních modifikací (t- ZrO_2 / c- ZrO_2), musí být přidán stabilizátor, např. CaO , MgO (pro částečně stabilizovanou zirkoničitou keramiku - PSZ) nebo Y_2O_3 , CeO_2 (např. pro tetragonální ZrO_2 polykrystaly TZP).

Mechanické vlastnosti oxidu zirkoničitého jsou uvedeny v tabulce 2.3. Hustota částečně stabilizovaného ZrO_2 bývá $5\text{-}6 \text{ g/cm}^3$, teplotní roztažnost $10\text{-}12,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. [11]

Tabulka 2.3 Mechanické vlastnosti ZrO_2 podle stabilizující fáze [9]

Materiál	Složení	tetragonální fáze [%] ^b	K_{IC} ^a [MPa·m ^{1/2}]	Pevnost σ [MPa]	Velikost zrna [μm]
Mg-PSZ	3hm%MgO	40	9,5	650	60
Mg-PSZ	9mol%MgO	40	8,9	600	80
Ca, Mg-PSZ	10mol%(CaO+MgO)	10	5,6	360	60
Ca-PSZ	(CaO+MgO), 7hm%CaO	40	6,8	645	80
Y-TZP	2,5mol%Y ₂ O ₃	97	6,4	700	1

^a K_{IC} plně stabilizovaného (kubický) ZrO_2 v rozmezí 2-3 MPa·m^{1/2}^bZbytek tvoří kubická fáze a stopy monoklinické fáze

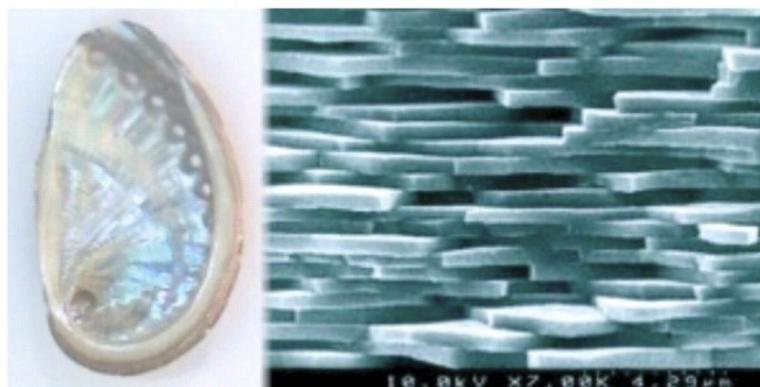
Mezi významné oxidové keramiky se dále řadí SiO_2 , MgO a spinel MgAl_2O_4 , UO_2 , PuO_2 nebo BaTiO_3 . Uplatňují se jako žáruvzdorné materiály v hutnictví, nebo jako základ jaderných paliv, či jako dielektrika a polovodiče. [5]

Neoxidové keramiky

Neoxidová keramika zahrnuje karbidy, nitridy, boridy, silicidy atd. Mají široký rozsah aplikací od vysoce tvrdých abrasiv (B_4C , BN) a řezných nástrojů (WC), přes raketové trysky (TiB_2), elektrody pro tavení kovů (ZrB_2) až např. k topným článkům (MoSi_2). Nejdůležitějšími konstrukčními neoxidovými keramikami jsou karbid křemíku (SiC), nitrid křemíku (Si_3N_4) a tak zvané sialony, což je nitridová keramika s proměnlivým obsahem oxidů. Neoxidové keramiky musí být připraveny vysokoteplotními procesy v redukční nebo inertní atmosféře, aby se zabránilo oxidaci. Kromě toho, jejich pevnost a převládající kovalentní vazba zabraňuje difúzi, takže slinování v pevném stavu je pod teplotou rozkladu ($\sim 2500^\circ\text{C}$ pro SiC , $\sim 1900^\circ\text{C}$ pro Si_3N_4) silně omezeno.

2.2 Vrstevné keramiky

Vrstevné kompozitní materiály (lamináty) mají mnohem lepší mechanické vlastnosti, než homogenní materiály [8]. Přitom, laminární struktury se využívají od pradávna. Stupňovitě vrstvená struktura skořepiny, např. skořápka Ušně mořské, obrázek 2.1, je tvořena vrstvami aragonitu (CaCO_3) o tloušťce jedné vrstvy $\sim 1\mu\text{m}$.

**Obr. 2.1** Vlevo skořápka Ušně mořské, vpravo snímek lomové plochy [14].

Z důvodu této jemné mikro architektury vykazuje skořápka Ušně mořské desetkrát vyšší ohybovou pevnost a houževnatost, než monokrystal aragonitu [8].

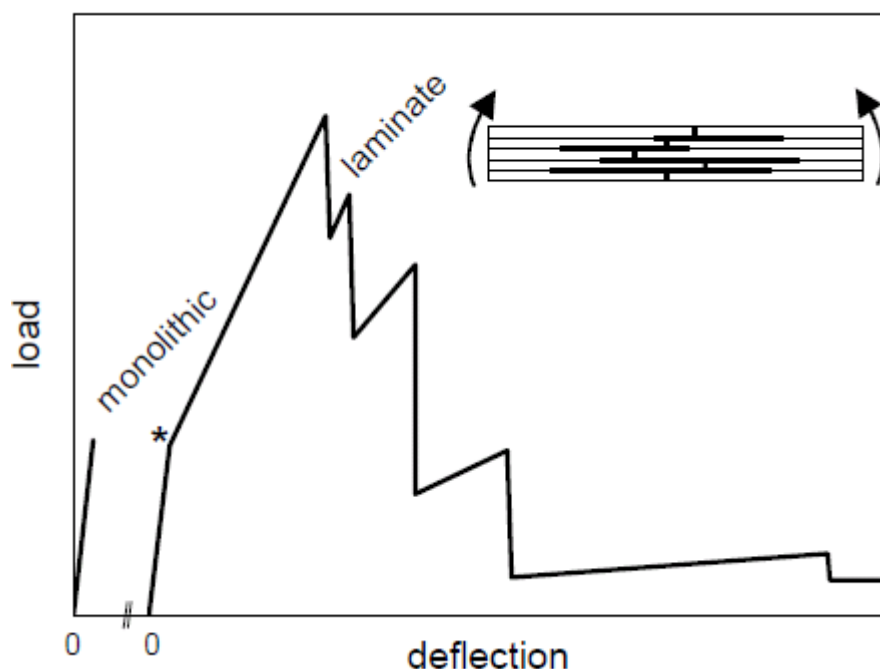
Oproti jiným (např. vláknovým) kompozitům mají vrstevnaté kompozity několik výhod. Nižší nároky kladené na rozhraní vrstev (rozhraní matrice-vlákno) usnadňují spojení téměř jakýchkoliv materiálů. [15]

Existují dva typy rozhraní – slabě a silně vázané rozhraní vrstev. Typ rozhraní mezi vrstvami určuje celkové chování vrstevnatého materiálu. První typ při nekřehkém porušení způsobí, že je trhлина značně odkloněna od směru původního šíření. U 2. typu dochází k nárůstu houževnatosti díky zbytkovým napětím. [16,17]

2.2.1 Slabě vázané rozhraní vrstev

Clegg, Kendall a další spolupracovníci popsali v článku [15] levný a jednoduchý způsob, jak připravit laminátovou strukturu keramických materiálů se slabě vázaným rozhraním mezi vrstvami. Pro přípravu laminátové keramiky použili prášek SiC. Z něj vytvarovali tenké listy, které se potáhly grafitem a poté jednotlivé listy stlačili k sobě a beztlakovým slinováním slinuli. Jejich přístup je prvním způsobem, jak lze dosáhnout slabého rozhraní. I přes odlišný koeficient tepelné roztažnosti by se v takovém materiálu teoreticky neměla vytvořit zbytková napětí. U druhého přístupu nemusí být jednotlivé vrstvy z různých materiálů. Slabého rozhraní lze dosáhnout také střídáním různě porézních vrstev stejného složení. Vzhledem k jednotnému složení nedojde ke vzniku zbytkových napětí (porézní vrstva se smrští stejně jako okolní hutná matrice). Slabé mezivrstvy jsou žádány hlavně u laminátů, ve kterých se trhлина šíří kolmo na rozhraní. Rostoucí trhлина se odkloní do slabé vrstvy, kde způsobí delaminaci mezi dvěma silnými sousedními keramickými vrstvami.

Na obrázku 2.2 je znázorněn typický diagram křivky síla-průhyb po ohybové zkoušce těles s V vrubem pro monolitickou a laminátovou keramiku se slabě vázanými vrstvami. Na začátku diagramu se oba materiály pod zatížením chovají totožně. V místě označeném hvězdičkou praská monolit a také první vrstva laminátu. Při nárůstu síly dochází k delaminaci z důvodu odklonu trhliny do rozhraní. Při zmenšení zbývajících průřezu se také snižuje sklon křivky. V následující neporušené vrstvě dochází k nové iniciaci trhliny a při dosažení maximálního lomového napětí vrstva praská a trhлина se opět odklání do rozhraní. Tímto mechanismem pak pokračuje celkový lom [16]



Obr. 2.2 Diagram síla-průhyb pro laminát a monolit. Na ose y je zatížení, na ose x průhyb. Schematicky je uveden boční pohled na laminát s odklonem trhliny a delaminací. [16]

2.2.2 Silně vázané rozhraní vrstev

Druhým typem jsou kompozity se silně vázanými vrstvami. Tyto lamináty obsahují zbytková napětí, která zvyšují mechanické a tribologické vlastnosti celku. Zbytková napětí vznikají ve vrstevnatém materiálu v důsledku rozdílného technologického a fyzikálního chování jednotlivých složek. Materiály se zbytkovým napětím vykazují vyšší pevnost, houževnatost a lepší odolnost proti otěru než monolitické materiály (ze kterých je laminát složen). Mezi nejčastěji zkoumané keramické materiály se silně vázanými vrstvami patří kompozit na bázi oxidu hlinitého a zirkoničitého. Má vynikající spojení vrstev bez přílišné difuze mezi složkami a má dobré termo-mechanické vlastnosti. Příkladem takového laminátu je vrstevnatá keramika, připravená z Al_2O_3 a ZrO_2 vrstev pomocí „Tape castingu“ [18].

V práci [18] byly keramické prášky rozdispergovány v metyletylketonu a etanolu. Fosfátové estery působily jako disperzní činidlo. Pojivo se skládalo z polyvinylbutyralu (PVB), polyetylglykolu (PEG) a dibutylftalátu (DBP). Tloušťka pásek (*green tape*) vytvořených tape castingem byla 160 μm . V první sérii lamináty obsahovaly celkem 21 střídajících se vrstev. Pro porovnání byly připraveny i monolitické vzorky pomocí suchého lisování („Dry pressing“). Slinování probíhalo za stejných podmínek. Pevnost σ byla stanovena třibodovým ohybem. Lomová houževnatost K_{IC} se stanovila ve čtyřbodovém ohybu na vzorcích s „V“ vrubem. Laminát tvořený vrstvami pouze z Al_2O_3 vykazoval lepší mechanické vlastnosti ($\sigma = 408 \text{ MPa}$, $K_{\text{IC}} = 5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), než monolitický vzorek z Al_2O_3 ($\sigma = 380 \text{ MPa}$, $K_{\text{IC}} = 4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). U laminátu AZ10/AZ5 (AZ10 = $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \text{ obj\% ZrO}_2$, AZ5 = $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ obj\% ZrO}_2$) byly stanoveny $\sigma = 570 \text{ MPa}$, $K_{\text{IC}} = 8,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Je tedy patrné, že laminární struktury zvyšují mechanické vlastnosti.

Ovšem kvůli rozdílnému koeficientu teplotní roztažnosti (ZrO_2 má vyšší koeficient teplotní roztažnosti, než Al_2O_3) mohou vznikat příliš silná napětí mezi vrstvami, která již nebudou zvyšovat mechanické vlastnosti, a mohlo by docházet k nestabilitě celé struktury. Velikost těchto napětí v kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 / \text{ZrO}_2$ můžeme určit pomocí následujícího vztahu (stanovení tahového napětí pro ZrO_2) [19]:

$$\sigma_{\text{rZr}} = \frac{(\alpha_{\text{Zr}} - \alpha_{\text{Al/Zr}}) \cdot \Delta T \cdot E_{\text{Zr}}}{1 - \nu_{\text{Zr}}} \cdot \left[1 + \frac{t_{\text{Zr}}}{t_{\text{Al/Zr}}} \cdot \frac{\frac{E_{\text{Zr}}}{1 - \nu_{\text{Zr}}}}{\frac{E_{\text{Al/Zr}}}{1 - \nu_{\text{Al/Zr}}}} \right]^{-1}, \quad (2.5)$$

kde α_{Zr} a $\alpha_{\text{Al/Zr}}$ [K^{-1}] jsou součinitelé délkové teplotní roztažnosti, t_{Zr} a $t_{\text{Al/Zr}}$ [μm] jsou průměrné tloušťky vrstev ZrO_2 a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, E_{Zr} a $E_{\text{Al/Zr}}$ [MPa] je modul pružnosti a ν_{Zr} a $\nu_{\text{Al/Zr}}$ [-] je Poissonovo číslo.

Pokud bude ZrO_2 vrstva mnohem tenčí, než vrstva $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\frac{t_{\text{Zr}}}{t_{\text{Al/Zr}}} \ll 1$, tak napětí v ZrO_2 vrstvě bude rovno:

$$\sigma_{\text{rZr}} = \frac{(\alpha_{\text{Zr}} - \alpha_{\text{Al/Zr}}) \cdot \Delta T \cdot E_{\text{Zr}}}{1 - \nu_{\text{Zr}}}, \quad (2.6)$$

a napětí v $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ vrstvách se bude blížit nule.

Ze vztahu 2.5 vyplývá, že napětí je závislé na koeficientech teplotní roztažnosti a na tloušťce jednotlivých vrstev. To znamená, že lze úpravou tloušťky vrstvy měnit i zbytkové napětí ve vrstvě, které vznikne po slinování.

2.3 Přehled technologie pokročilých keramických materiálů

Základním krokem při výrobě keramických produktů je správný výběr surovin a příprava keramického prášku. Volba prášků vychází z požadavků kladených na výsledný produkt. Velmi jemné částice prášku (většinou $<1\ \mu\text{m}$) jsou vyžadovány u keramik s vysokou pevností z důvodu dosažení jemnozrnné mikrostruktury s minimální velikostí vad. Bimodální nebo vícemodální distribuci velikosti částic zase vyžadují žáruvzdorné materiály. Brusiva musejí být dostupná v mnoha velikostech s jemně odstupňovanými rozdíly jednotlivých velikostí [9]. Z těchto a dalších důvodů existuje mnoho odlišných technologií pro přípravu prášků, pomocí kterých se dosahuje požadovaných velikostí a rozdělení velikosti částic. Podrobnější informace o postupech a výrobě keramického prášku jsou k nalezení v [9,20].

Technologie keramických materiálů probíhá nejčastěji v těchto za sebou navazujících krocích: úprava prášků, tvarování keramického polotovaru, odstraňování pojiva a slinování.

2.3.1 Úprava prášků

Určení distribuce jednotlivých velikostí částic a také optimalizace tvaru a velikosti keramických částic jsou základními úpravami práškových materiálů. Průměrná velikost částic prášku (označení D_{50}) je velikost, které odpovídá 50% částic v daném objemu. Tyto vlastnosti jsou určeny sedimentačními metodami nebo laserovými difrakčními metodami. Zmíněné metody obecně vypočítají odpovídající průměr kulovitých částic. V případě sférických nebo rovnoosých částic se vypočtená hodnota blíží skutečné hodnotě, zatímco v případě anizotropních částic jde o přibližné hodnoty.

Tvar částic je určen povahou krystalické mřížky a způsobem jejich přípravy. Částice tedy mohou být kulovitého nebo rovinného tvaru, rovnoosé, ve formě vláken nebo jehel. Lze definovat anizotropní koeficient, který odpovídá poměru největší velikost částic až po nejmenší. Částice s vysokým koeficientem anizotropie se hůře uspořádají a vytvoří porézní strukturu. Pokud se ale částice vhodně zorientují, lze v určitém směru získat lepší např. mechanické nebo magnetické vlastnosti. [20]

V případě monomodálních prášků je pravidelné uspořádání možné pěti způsoby a nejvyšší hustota zaplnění prostoru je 74% (těsné uspořádání FCC). V praxi je uspořádání částic náhodné a hustota zaplnění se blíží hodnotě 64%. Čím menší je průměr částic, tím hůře se kulové částice mohou přeuspořádat do ideálních pozic, protože jejich přemístění brání silnější interakční síly. [20]

2.3.2 Technologie tvarování vrstevných keramik

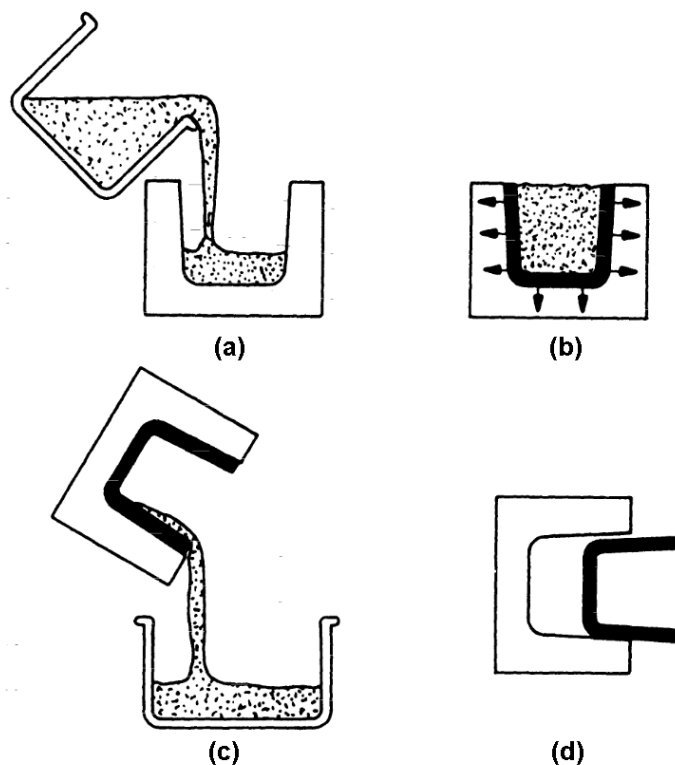
Vrstevné keramiky se připravují pravidelným střídáním minimálně dvou materiálů. Přitom u všech metod platí, že laminát se z jednotlivých vrstev postupně vytváří v tzv. „syrovém“ stavu (*green body*) ještě než dojde ke slinutí. Výsledný kompozit vznikne až po následném vyžhání a slinutí.

Použitá technologie tvarování by měla zajistit homogenní strukturu bez výskytu defektů v keramickém polotovaru (trhliny, bubliny, segregace) a minimalizovat nutnost následného opracování slinutého dílu. Nesmí také docházet k vzájemným interakcím mezi vrstvami dvou materiálů na rozhraní. Zabránit lze tomu tak, že je zaručena omezená rozpustnost jednotlivých fází a nebude tak vznikat intermediární fáze, tzn. správná volba systému - např. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nebo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG - Yttrium aluminium garnet) [17]. Dalším problémem je odlišné chování rozdílných materiálů při slinování. Pokud jeden z materiálů tvořící laminát slinuje pomaleji, je druhým materiálem silně omezován. Z tohoto důvodu může u jednovrstvého kompozitu dojít ke značnému zakřivení nebo k popraskání. U vícevrstevných kompozitů již k tak výraznému zakřivení nedochází i přes případná značná zbytková napětí.

Vhodnost použití určité metody závisí na požadovaném tvaru a tloušťce vzorku. Nejpoužívanějšími metodami v současnosti jsou sekvenční suspenzní lití, odstředivé lití, tape casting a elektroforetická depozice (EPD). [17]

Sekvenční suspenzní lití („Sequential slip casting“)

Sekvenční suspenzní lití je odvozeno od *Suspenzního lití* („*Slip Casting*“), které je častou metodou mokrého tvarování. Keramická suspenze (tzv. „břečka“) se nalije do porézní formy a díky kapilárním tlakům, které působí v pórech formy, se kapalina ze suspenze absorbuje formou. Na povrchu formy se postupně vytváří polotvrdá vrstva až do doby, kdy se dosáhne požadované šířky keramického materiálu. [5] Schéma této metody je na obrázku 2.3.



Obr. 2.3 Schéma metody Slip casting (a) naplnění formy, (b) absorbování suspenze a nános částic na stěnu formy, (c) vylití přebytečné suspenze, (d) vyjmutí odlitku z formy [9].

Vrstevnatá struktura vzniká střídavým litím suspenzí o různém složení do porézní formy. Nejdříve se z keramických částic o submikrometrické až mikrometrické velikosti a malého množství surfaktantů nebo organických polyelektrolytů vyrobí vodná suspenze. Pro dosažení dobré soudržnosti surového tělesa je dobré použít suspenze s vysokým podílem pevné fáze (> 60 hm. %) a velmi nízké viskozitě (< 40 mPa·s) [17]. Těsné uspořádání částic vede k menšímu smrštění, takže nevzniknou napětí, která by mohla ovlivnit výslednou pevnost.

První suspenze se nalije do porézní formy, kde setrvá po čas určený podle známé nebo experimentálně určené kinetické lící křivky. Přebytková suspenze se odlije a na polotvrdou usazenou 1. vrstvu se nalije další suspenze, která vytvoří druhou vrstvu. Postup se opakuje tak dlouho, dokud není dosaženo požadovaného počtu vrstev. Vysychající laminát zůstane ve formě až do doby, než smrštění dovolí jeho vyjmutí. [9,21] Po vyjmutí dojde k úplnému vysušení a poté se laminát sline.

Touto metodou již byly připraveny různé systémy, např: $\text{MgO}+\text{ZrO}_2/\text{MgO}+\text{PSZ}$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{PSZ}$ [22]; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [23]; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{m-ZrO}_2$ [24]; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrSiO}_4$ [25] a $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [26].

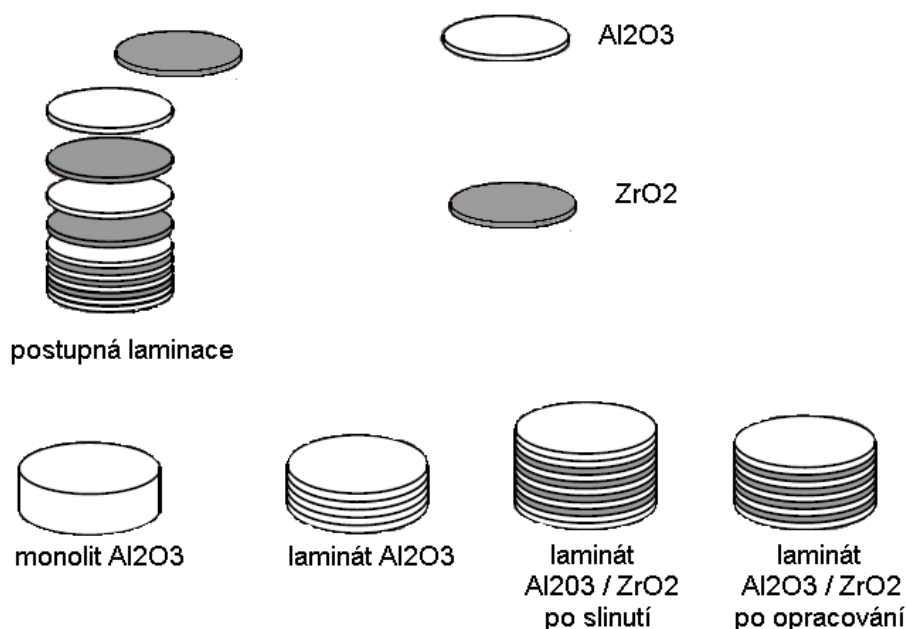
Tape casting

Tape casting, často nazývaný jako „*doctor-blade process*“ spadá do metod mokrého tvarování a slouží pro výrobu tenkých keramických plátek a fólií. V roce 1973 byla takto vyrobena první třívrstvá konstrukční keramika ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). U *Tape castingu* je keramická břečka rozprostřena po povrchu odvíjeného papírového pásu a tloušťka nanášené vrstvy je kontrolována pomocí hradítka nazývané jako „*doctor blade*“ [9,21]. Takto se připraví pásy neslínuté keramiky (viz schéma na obr. 2.4). Ty se na sebe pravidelným střídáním navrství (viz obr. 2.5) a následně za zvýšené teploty a tlaku utvoří „*green body*“. Vyžiháním a slinutím dojde k pevnému spojení vrstev.



Obr. 2.4 Metoda Tape casting [27].

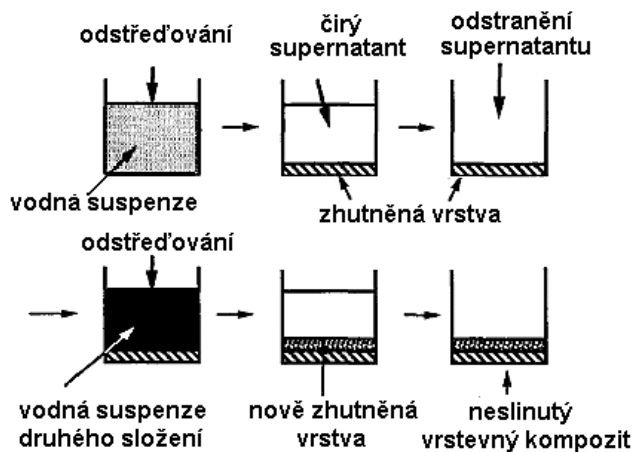
Vzorky připravené Tape castingem mají velmi ostré a rovné rozhraní. Tenké keramické plátky mají největší uplatnění jako nosné destičky pro elektroniku, nebo se používají jako dielektrika u kondenzátorů [9]. Pomocí Tape castingu byly úspěšně vyrobeny lamináty o tomto složení $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [29], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ [30], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ [31], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [18,32], SiC/SiC [33]. Protože je manipulace s tenkými pásky obtížná, je tato metoda vhodná až od tloušťky jednotlivých vrstev 50-100 μm . Naopak tlusté vrstvy lze vytvořit jednoduše skládáním stejných pásků na sebe.



Obr. 2.5 Příprava laminátu vrstvením po Tape castingu [28].

Odstředivé lití („Centrifugal casting“)

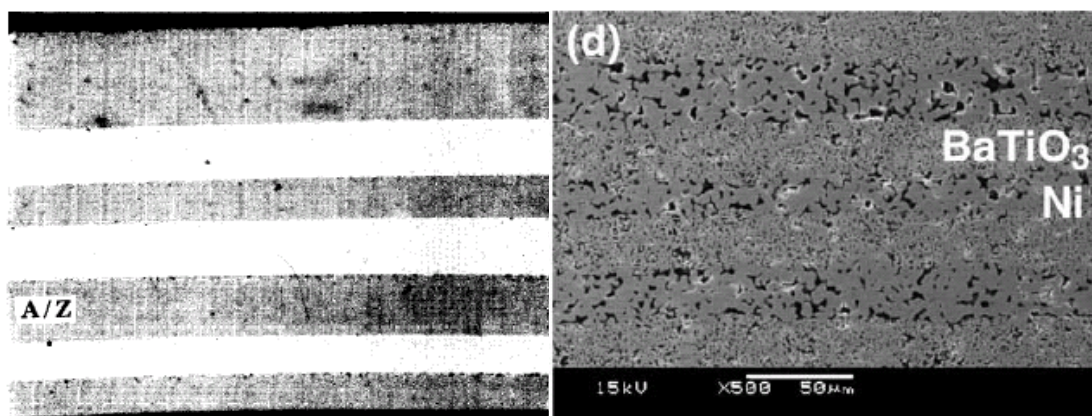
Odstředivé lití je metoda příbuzná suspenznímu lití [4]. Prvním krokem je příprava vodné suspenze o kyselém pH, ve které se částice co nejpravidelněji rozdispergují a pomocí elektrostatických sil dlouhého rozsahu, které působí mezi jednotlivými částicemi, se suspenze stabilizuje. Po přidání indiferentní soli se utvoří odpuzivé síly krátkého dosahu a sníží se velikost elektrostatických sil dlouhého dosahu mezi částicemi rozptýlenými v suspenzi. Tímto vznikne síť částic se slabými přitažlivými silami, takže nedochází ke zpětné aglomeraci a segregaci během odstředování. Schéma metody je znázorněno na obrázku 2.6



Obr. 2.6 Výroba vrstevnaté keramiky odstředivým litím [34].

Připravenou suspenzí se naplní válcová neporézní forma (např. z PTFE), která je následně roztočena kolem vlastní osy na otáčky např. od 800ot/min - 2 hodiny [34] až do 25 000 ot/min – 10 minut [35]. V průběhu odstředování jsou částice zhutněny působící silou na vnitřní stěně formy. Po odstranění zbylé čiré kapaliny (supernatant) nad sedimentem je do nádoby umístěna suspenze druhého složení. Postup se opakuje, dokud není dosaženo požadovaného počtu vrstev. Nakonec je těleso vysušeno, vyjmutο z formy a slinuto. Pomocí této techniky lze připravit vrstevnaté keramiky s vrstvami o tloušťkách již od 10 μm.

Metodou odstředivého lití byly připraveny např. kompozity ZTA/ATZ [34] (obrázek 2.7) nebo BaTiO₃/Ni [36] (obrázek 2.8).



Obr. 2.7 Struktura ZTA/ATZ kompozitu [34] **Obr. 2.8** Struktura BaTiO₃/Ni kompozitu [36]

Elektroforetická depozice

Elektroforetická depozice (EPD) je známá od roku 1808 objevem ruského vědce Ruesse, který pozoroval elektrickým polem indukovaný pohyb částic jílu ve vodě. První praktické využití nastalo až v roce 1933 v USA nanášením částic thoria na platinovou katodu (výroba elektronky). Jedná se o metodu, při které jsou keramická tělesa tvarována ze stabilní keramické suspenze za použití stejnosměrného elektrického pole. Elektricky nabitě částice v suspenzi jsou unášeny k opačně nabitě elektrodě (elektroforéza), kde koagulují (depozice). Tímto procesem se na elektrodě vytváří hutná vrstva, označovaná jako depozit. EPD se dělí na katodickou a anodickou. [37]

Nicholson, Sarkar a jejich spolupracovníci byli prvními, kdo použil metodu EPD pro tvorbu vrstevnatých keramik. Vrstevnaté struktury se dosahuje přemísťováním elektrod mezi dvěma odlišnými suspenzemi. Po dosažení optimální tloušťky první vrstvy je elektroda přemístěna do suspenze s rozdílným keramickým materiálem. Pro společnou depozici rozdílných prášků a dosažení homogenního depozitu musí mít zetapotenciál stejnou polaritu a unášené částice podobnou elektroforetickou pohyblivost.

Metodou EPD byly pro příklad vytvořeny lamináty Al₂O₃/ZrO₂ [38] nebo SiC/TiC [39].

2.3.3 Extrakce pojiva, sušení

Před vlastním slinováním je nutné vytvarované keramické polotovary („green bodies“) vysušit, případně z nich odstranit pojivo a další pomocné látky vnesené během zpracování. Po extrakci pojiva udržují tvar a uspořádání keramických částic slabé - sekundární vazebné síly, takže je možná, byť jen omezená, manipulace s polotovarem. Během tohoto kroku vzniká nejvíce defektů, zejména u tvarovacích metod, kdy je obsah pojiva v keramickém polotovaru

relativně vysoký [21]. K těmto defektům dochází vlivem smrštění keramických polotovarů anebo dochází k popraskání, kdy změna objemu naruší soudržnost částic.

Jednoduchost odstranění pojivových (kapalných) složek záleží na těchto faktorech [9]:

- množství pórů
- velikost a vzájemné propojení pórů
- tlak par nad kapalinou
- tloušťka keramického polotovaru

Podle podstaty extrakce lze odstraňování pojiva rozdělit na tři skupiny [21]:

- extrakce kapilárním tokem
- extrakce rozpouštědlem
- tepelná extrakce

Nejrozšířenějším způsobem odstraňování pojiva z keramických polotovarů je tepelná extrakce („*thermal debinding*“). Při tepelné extrakci je pojivo odstraňováno ve formě par (spalin) za zvýšené teploty v oxidační nebo neoxidační atmosféře nebo pod částečným vakuem [21]. Degradace pojiva a jeho proudění z keramického polotovaru musí probíhat velmi pomalu, aby vzniklé spaliny měly dostatek času uniknout mezi póry. Příliš vysoká rychlost degradace (prudké navýšení teploty) může způsobit praskliny nebo lomy na keramickém dílu [9].

2.3.4 Slinování

Slinování je proces, při kterém se shluk jemných částic hmoty, během zahřátí na vhodnou teplotu, zpevňuje v jediný celek. Drobné částice se spojují a dochází k poklesu pórozity, což způsobí smrštění slinované části. Hnací silou slinování je snižování povrchové energie systému, kdy je energeticky náročné rozhraní plynná fáze – pevná fáze nahrazováno energeticky příznivějším rozhraním pevná fáze – pevná fáze. Snižování povrchové energie se uskutečňuje pomocí difuze [9,5,21].

Slinovací proces lze rozdělit do tří fází [9,21]:

První fáze slinování („*initial stage*“) zahrnuje přeuspořádání částic a vytváření tzv. „*krčků*“ při vzájemném kontaktu mezi každou částicí. Přeuspořádání částic se skládá z mírného pohybu nebo natáčení sousedních částic s cílem dosáhnout největší počet bodů ve vzájemném kontaktu [9]. V první fázi je dosahováno zhutnění do ~65% teoretické hustoty [21].

Ve druhé fázi slinování („*intermediate stage*“) dochází ke zvětšování krčků mezi částicemi a k snížení pórozity. V této fázi se keramické těleso výrazně smršťuje a zachovává se „*otevřená pórovitost*“ [9]. Relativní hustota se pohybuje v rozmezí ~65-90% [21].

Třetí fáze slinování („*final stage*“) dokončuje slinovací proces, kdy se póry postupně uzavírají a to pomocí např. vakuační difúze po hranicích zrn. Ve třetí fázi se keramické těleso již výrazně nesmršťuje a mluví se o „*uzavřené pórovitosti*“ [9]. Relativní hustota se pohybuje od ~90% výše [21].

Se vzrůstající teplotou roste i velikost výsledných zrn, přičemž velikost zrn nezávisí pouze na teplotě, ale i na době slinování (tj. čas výdrže na teplotě při slinování) [21]. Čím vyšší je teplota a doba slinování, tím hrubší je potom výsledná struktura.

2.3.5 Konečné opracování

Opracování keramických materiálů je velmi náročné, i když keramické díly je možné opracovat před slinováním. Při vysokých požadavcích na tvarovou přesnost nebo pro dosažení rozměrových tolerancí je nutné po slinování provést finální úpravu povrchu keramické součásti a to s sebou přináší značné problémy a výrazně se zvyšuje i cena výrobku. Odebírání keramického materiálu může probíhat mechanickým, tepelným nebo chemickým způsobem, přičemž mechanické opracování je nejběžnější [9]. Mezi mechanický způsob opracování patří broušení, leštění, pískování, opracování vodním paprskem a další [9]. Tvrdost nástroje musí být vyšší než tvrdost opracovávaného dílu a jeho životnost je většinou nízká. Detailní informace o opracování keramických dílů jsou k nalezení v [9,40].

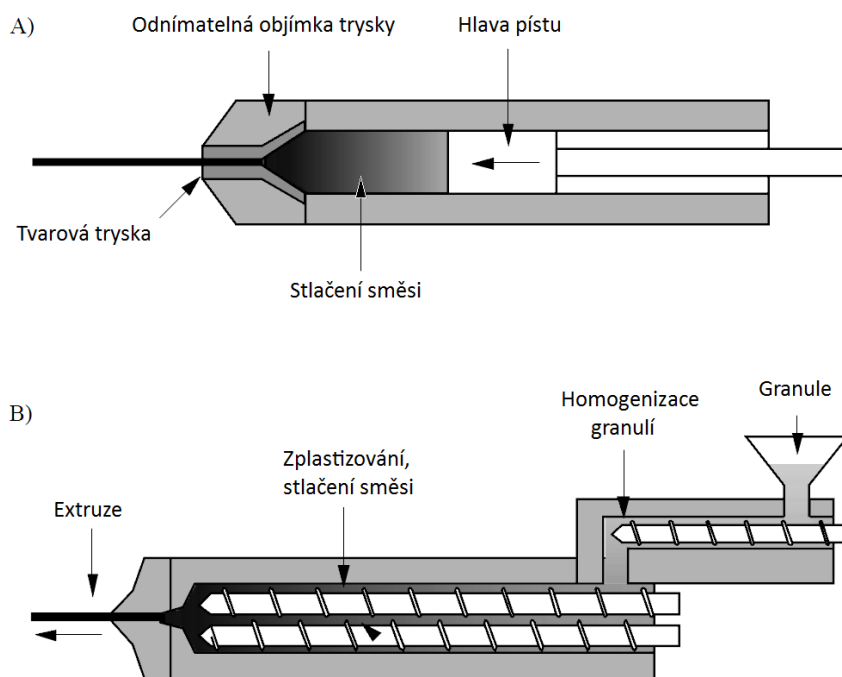
2.4 Termoplastická koextruze

Hlavní princip koextruzních procesů lze popsat jako vytlačení dvou a více materiálů současně přes jednu trysku. Koextruze keramických kompozitů je technologie převzatá z plastikařského průmyslu, kde se tímto způsobem vyrábí mnoho produktů, od potravinářských obalů až po reflexní fólie. Výhodou této metody je, že spojuje základní vlastnosti polymerů do struktur, které mají vyšší užité vlastnosti, než samotné polymery. [41]

Vzhledem k tomu, že koextruze je vícenásobný proces extruze, je vhodné popsat základní principy extruze. Mimo samotný proces koextruze je tato metoda shodná v přípravě směsí, extrakci pojiva a ve slinování s extruzí a injekčním vstřikováním keramik. [5,9]

2.4.1 Keramická extruze, popis metody

Samotný proces extruze spočívá v protlačení vysoce viskózní těstovité hmoty (plastické směsi keramického prášku a aditiv) skrz tvarovací trysku. [9] Tato plastická směs je vložena do zásobníku nebo přímo do válce extruderu a dále přepravována buď šroubovým (šroubový nebo šnekový extruder) nebo axiálním (pístový extruder) pohybem (obrázek 2.9).

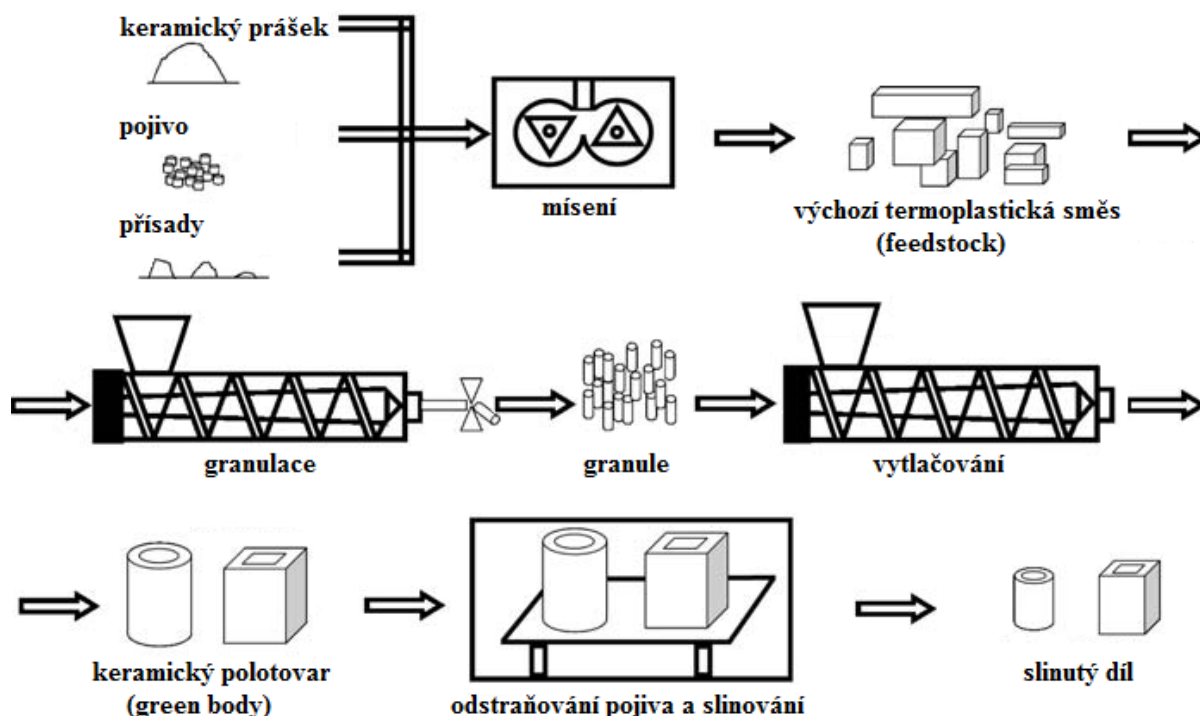


Obr. 2.9 Schéma extruderu: A) pístový, B) šroubový [5].

Termoplastická extruze keramik obsahuje čtyři základní etapy během výroby keramických dílů [7]:

1. mísení a hnětení keramické suspenze
2. vytlačování
3. odstraňování pojiva
4. slinování

Metoda je hojně používána k výrobě produktů, které mají konstantní příčný průřez a velký poměr délky k průměru, jako jsou tyče, vlákna, trubky nebo voštiny. Délka těchto výrobků (extrudátů) je určena uříznutím vytlačovaného profilu ve směru kolmém na směr vytlačování. Schéma metody je na obrázku 2.10.

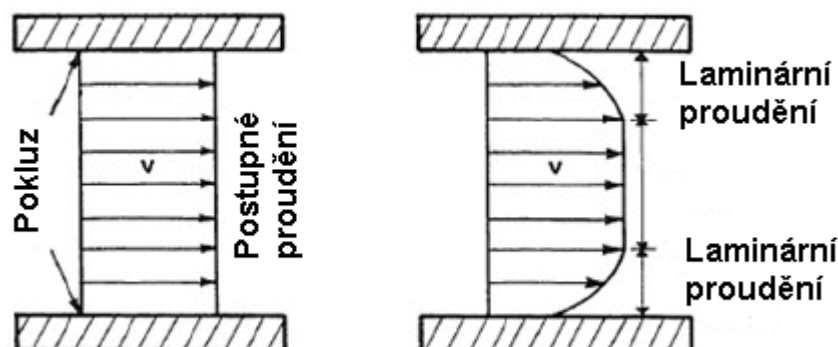


Obr. 2.10 Schéma procesu termoplastického extruze keramických dílů [7].

Při vytlačování musí být hnací síla šneku nebo pístu vyšší, než odporová síla plastické směsi, během její deformace a třecí síla mezi směsí a stěnou válce nebo stěnou trysky. Proudící tok během vytlačování může nastat jedním z několika způsobů [42]:

1. Laminárním prouděním a pokluzem směsi na stěně válce („*wall slip effect*“). Tento typ proudění se vyskytuje nejčastěji ve válci a v ústí trysky.
2. Postupným prouděním extrudátu a pokluzem směsi na stěně válce („*wall slip effect*“). Běžně se vyskytuje v celé délce trysky.
3. Smíšeně – laminárním prouděním u stěny válce a postupným prouděním ve středu extrudátu. K tomuto typu proudění může dojít, pokud je mez kluzu extrudátu dostatečně nízká

Typy proudění jsou znázorněny na obrázku 2.11. Při vtlačení do trysky směs zrychlí a proudění směsi začne směřovat k hlavní ose extrudátu. Mechanismus proudění závisí hlavně na geometrii trysky a na tokových vlastnostech keramické směsi. Vnitřní vady, hladkost povrchu a směrovost částic závisí na průběhu proudění během extruze.



Obr. 2.11 Průřez rychlostního profilu, vlevo postupné proudění s pokluzem na stěně, vpravo laminární proudění blízko stěny [42].

2.4.1.1 Výběr a úprava keramických práškových materiálů

Ve většině případů, v závislosti na aplikaci, je cílem při zpevňování keramického prášku dosažení maximální hustoty keramických částic a celistvosti v celém objemu a to tak, že při slinování dojde k minimálnímu smrštění a nebude vzrůstat poréznost [9]. Čím je hustota uspořádání keramických částic nižší, tím větší množství pojiva je potřebné pro dosažení vhodných tokových vlastností keramické suspenze [43].

Submikrometrické prášky bohužel nedosahují ani hustoty uspořádání monomodálních částic. To je způsobeno přítomností aglomerátů. Aglomeráty se vytvářejí u submikrometrických prášků především vlivem přitažlivých sil mezi částicemi [44,45], dále také pomocí vodíkových vazeb (při vlhkém prášku) nebo kapilárních sil (u roztoků). Van der Waalsovy přitažlivé síly se stávají efektivními až u malých částic ($<1 \mu\text{m}$), u nichž je gravitační síla jednotlivé částice zanedbatelná. Velikost van der Waalsových přitažlivých sil mezi dvěma kulovými částicemi je dána vztahem [46]:

$$F = \frac{AR}{12a^2}, \quad (2.7)$$

pro R:

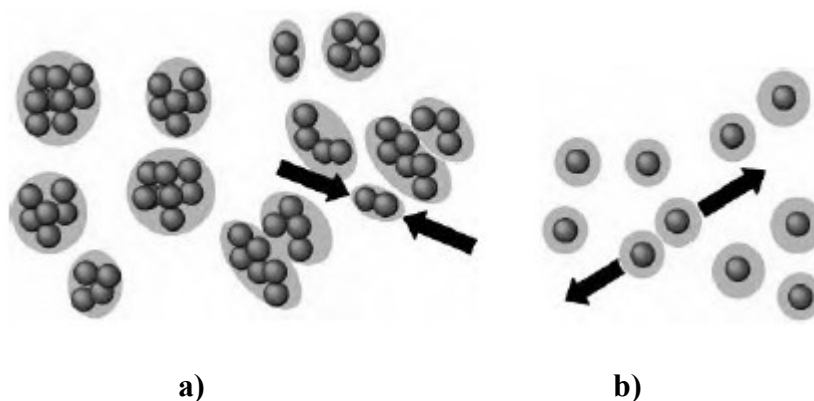
$$R = \frac{2R_1R_2}{R_1 + R_2}, \quad (2.8)$$

kde A je Hamakerova konstanta,
 R_1, R_2 jsou poloměry částic,
 a je vzdálenost mezi částicemi.

Aglomerace částic se potlačí přidáním přísad, které způsobí odpuzivé interakce u jemných prášků. Jedná se o stabilizaci části elektrostatickou nebo sterickou (nebo se může použít jejich kombinace – stabilizace elektrosterická).

Elektrostatická stabilizace

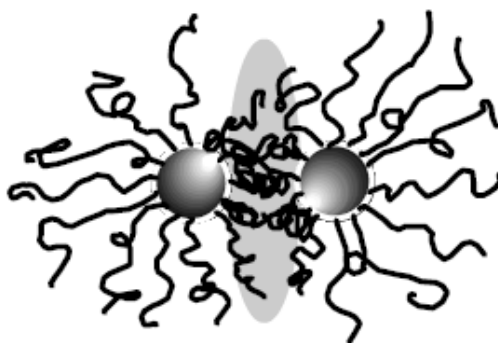
Je založena na principu elektrostatického odpuzování. Při stabilizaci se vytvoří elektrická dvojvrstva se stejnou polaritou na všech keramických částicích (obrázek 2.12b). Polarita částice je stanovena pH roztoku a aditivu, které poskytují ionty pro absorpci na povrchu částice [9].



Obr 2.12 Částice, které se: a) shlukují, protože nejsou nabité, b) elektrostaticky odpuzují [47]

Sterická stabilizace

Jejím principem je zachycení molekul s dlouhými řetězci (např. polymery) na povrchu keramických částic. V přiblížení částic k sobě navzájem, na vzdálenost menší, než je délka molekuly (polymerního řetězce) chemicky adsorbované na povrchu částice brání *sterická zábrana*, tzv. *entropický odpor* (obrázek 2.14) [9,21,45,47].



Obr. 2.14 Sterická stabilizace keramických částic entropickým odporem [47].

Aglomeráty přítomné v keramické směsi nebo suspenzi lze rozrušit pomocí mletí (zejména suché mletí) u hrubších prášků. Dalšími výhodami při mletí prášků je zmenšení velikosti částic (pro částice $> 1\mu\text{m}$), úprava distribuce velikosti částic, promíchání různých materiálů (i organických přísad), adsorpce přísad na povrchu částic a také stabilizace částic a příprava suspenzí [45].

2.4.1.2 Výběr a složení pojiv

Pojivo lze chápat jako dočasný prostředek pro homogenní uspořádání keramického prášku do požadovaného tvaru a jeho udržení v tomto tvaru až do začátku slinování. Následující vlastnosti pojiv jsou jedny z nejdůležitějších pro použití metody vytlačování [6]:

1. Směs musí být dostatečně plastická a s dostatečnými tokovými vlastnostmi při působícím tlaku, aby mohlo dojít k tvarování žádaného průřezu.
2. Nesmí docházet k ulpívání směsi na stěnách trysky a ostatních nástrojích, zároveň je žádoucí co nejjemnější povrch dílu po vytlačení.
3. Pojivo s aditivou se nesmí při působení tlaku segregovat od keramických částic.
4. Směs musí mít opakovatelnou poréznost, aby bylo možné předvídat smrštění při sušení a slinování keramického dílu.

Přehled některých pojiv vhodných k použití pro termoplastické vytlačování submikrometrických keramických materiálů je uveden v tabulce 2.4.

Tabulka 2.4 Složení keramických směsí pro termoplastickou extruzi

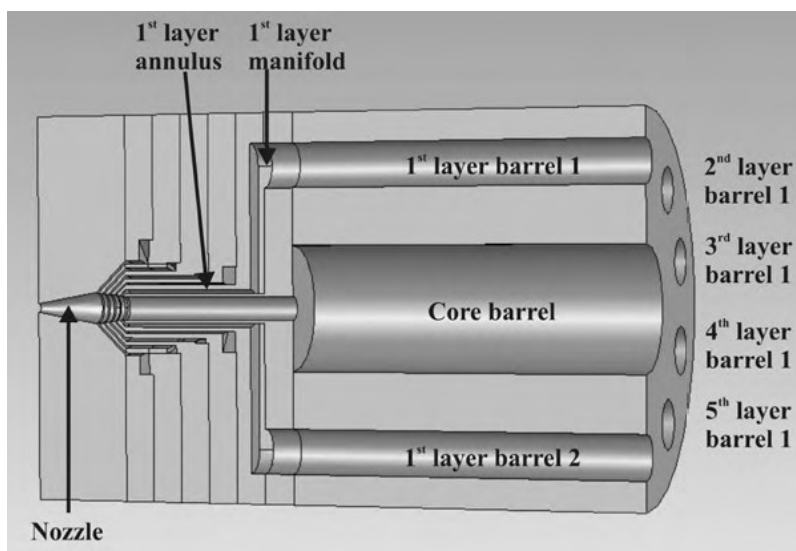
Složka / Směs	Složení [hm. %]							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
ZrO ₂	87,8	86,9	86,5	88,9				
Al ₂ O ₃					87	86	86	
Gd ₂ O ₃								89,7
Polypropylen								
Polyethylen			67		8		5,25	
Kopolymer ethylen-vinylacetát	6	6,36				5,25		4,6
Kyselina stearová	2,2	2,5	11	3,9				2,7
Parařinový vosk	4	4,24	22					3
Mikrokrystalický vosk				7,2	2	4,375		
Rybí olej					2	4,375	8,75	
Butylstearát					1			
Literární odkaz	[48]	[49]	[50]	[51]	[52]	[53]	[53]	[48]

2.4.2 Koextruze kompozitních keramik

Jak již bylo uvedeno dříve, koextruze je vytlačení dvou a více materiálů současně přes jednu trysku. Provedení koextruzí, jak dosáhnout kompozitní keramiky, je více.

2.4.2.1 Současné vytlačení směsí do více vrstev

Prvním způsobem je vytlačování dvou a více směsí, kdy všechny směsi jsou vytlačovány současně a takto vytlačený extrudát se již nijak neupravuje (ve smyslu tvoření dalších vrstev). Powell a Blackburn [54] tímto způsobem připravili vícevrstvý NiO/YSZ keramický kompozit ve tvaru trubky, který má gradientní složení jednotlivých vrstev (celkem 5 vrstev). Připravená vrstevnatá keramika slouží jako pevný samonosný elektrolyt palivových článků (SOFC). Jejich návrh koextruderu je zobrazen na obrázku 2.14.



Obr. 2.14 Schéma koextruderu, nozzle – tryska, layer annulus – mezikruží vrstvy, layer barrel – zásobník na směs vrstvy, core barrel – zásobník na směs jádra [54].

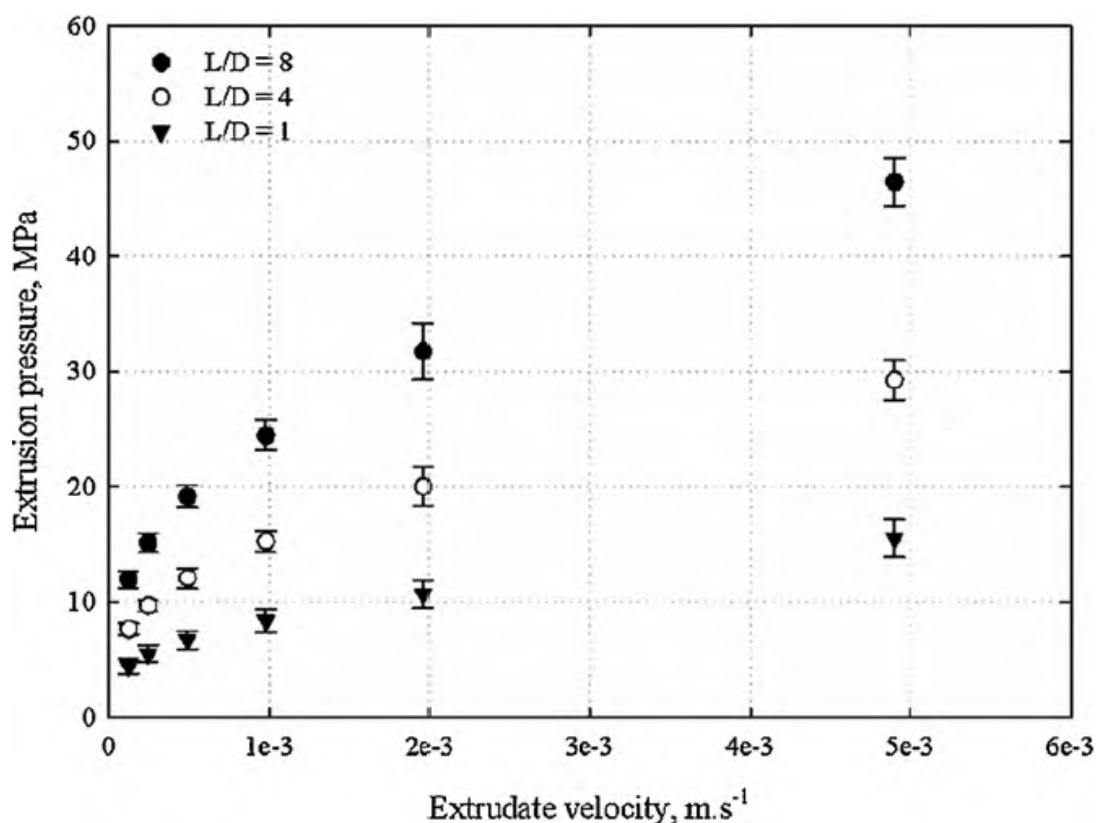
Směs pro elektrolytickou vrstvu byla připravena ze ZrO₂ stabilizovaného Y₂O₃ (YSZ). Směsi pro anodické vrstvy byly připraveny smícháním tří složek: YSZ, oxidu nikelnatého a

uhlíku, který sloužil jako pórotvorná přísada. Střední část byla tvořena směsí uhlíku a pojiva. Navážky jednotlivých složek jsou uvedeny v tabulce 2.5. Pojivo bylo vlastní přípravy a skládalo se z organického rozpouštědla, polymerního pojiva, plastifikátoru a lubrikantu.

Tabulka 2.5 Složení směsí pro jednotlivé vrstvy [54]

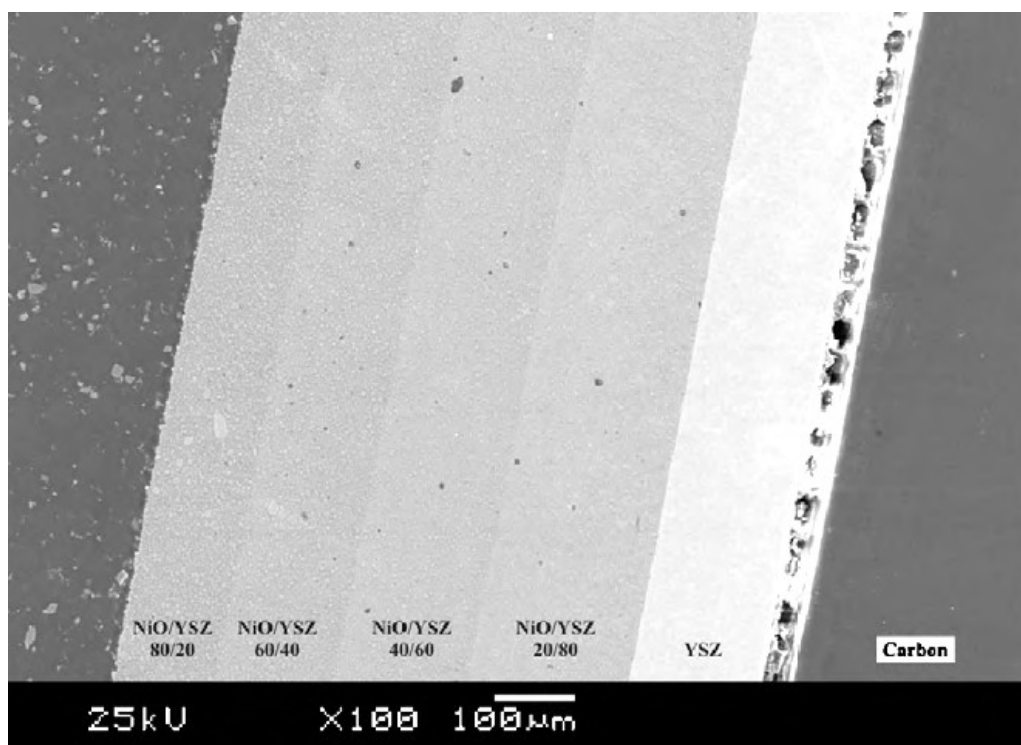
Směs č.	NiO [g]	YSZ[g]	C [g]	Pojivo [g]
1	0,00	198,38	0,00	23,38
2	50,22	183,70	33,88	26,40
3	105,05	144,10	35,44	26,40
4	150,65	91,85	33,88	26,40
5	155,22	35,49	26,18	26,40

Koextruze probíhala přes kónickou trysku. Tím se dosáhlo zúžení vrstev, které byly protlačeny z jednotlivých zásobníků. Parametry vytlačování 6 směsí, jako je tlak a rychlost, jsou na obrázku 2.15.



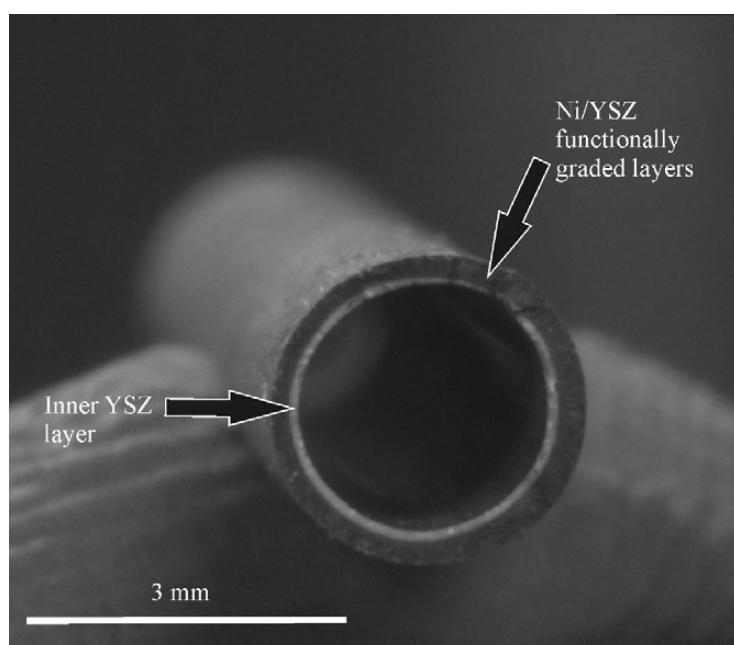
Obr. 2.15 Parametry vytlačování pro 6 koextrudovaných směsí, současně protlačených přes 3 trysky s poměrem délka/průměr o velikosti 1, 4 a 8. Na ose x rychlost vytlačování, na ose y tlak vytlačování. [54]

Po vytlačení byl extrudát vysušen na teplotě 150°C s pětihodinovou výdrží. Poté proběhla extrakce pojiva na teplotě 600°C taktéž s výdrží pět hodin. Na obrázku 2.16 je snímek příčného řezu pořízený pomocí SEM po vysušení. Ze snímku je patrné, že jednotlivé vrstvy mezi sebou jsou precizně spojeny a nedošlo k žádné delaminaci, promísení anebo deformaci vrstev. Lze také vidět, že mezi uhlíkovým jádrem a ZrO₂ vrstvou došlo k delaminaci na rozhraní, což bylo způsobeno rozdílným smršťováním jádra a pěti vnějších vrstev.



Obr. 2.16 SEM snímek vytlačené tyče po sušení. Zleva šedá vnější vrstva 80/20 NiO/YSZ, vnitřní bílá vrstva je čistý ZrO₂, vpravo je tmavě šedá uhlíková oblast jádra. [54]

Slinování probíhalo při teplotě 1350°C s dvouhodinovou výdrží. Po slinování si trubky ponechaly oválný tvar s dobrou adhezí mezi vrstvami. Příčný průřez vyrobené trubky pomocí koextruze je na obrázku 2.17.

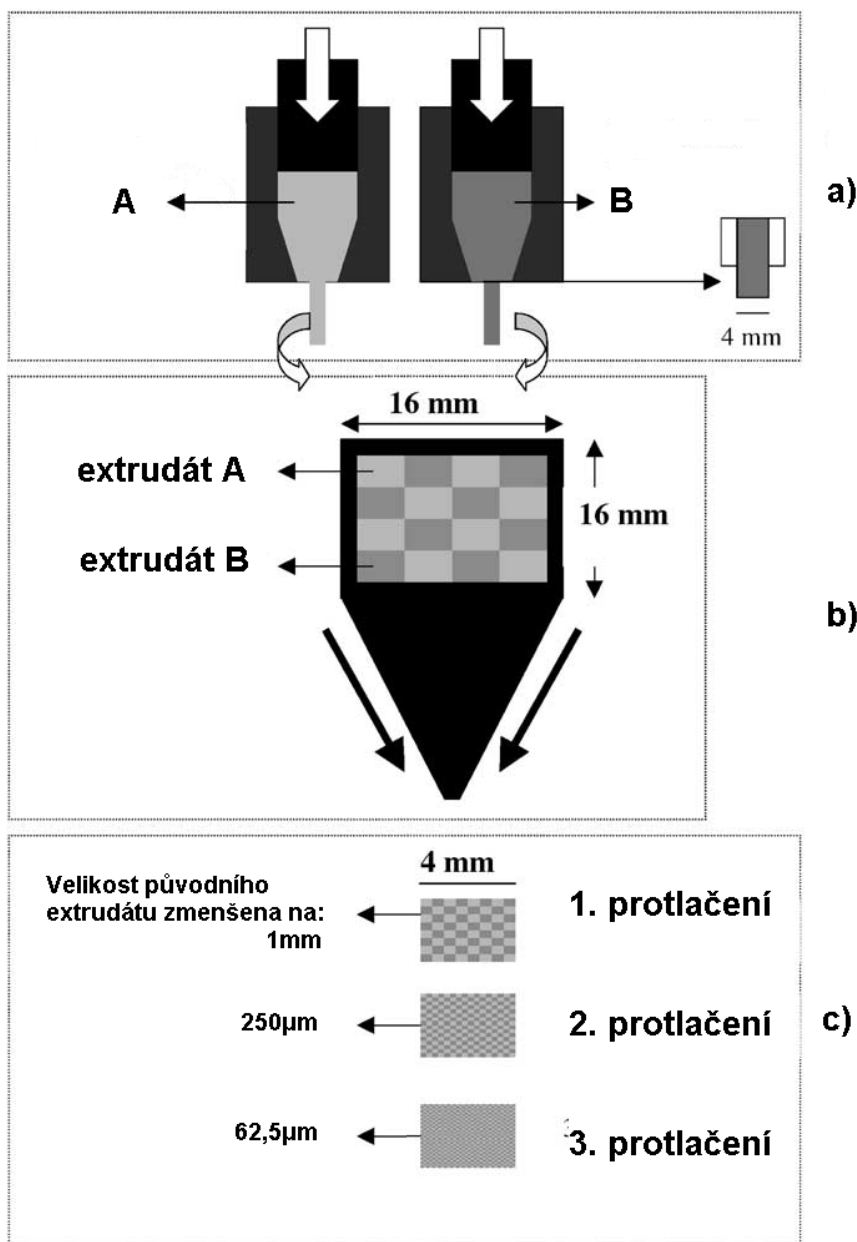


Obr. 2.17 Pohled na příčný řez vrstevnaté trubky. Vnitřní bílá vrstva je z YSZ, vnější šedé funkčně gradované vrstvy jsou z Ni/YSZ. [54]

Přístup Powella a Blackburna tedy vedl ke kvalitní vrstevnaté keramice, kterou připravili koextruzí pomocí současného vytlačování všech směsí.

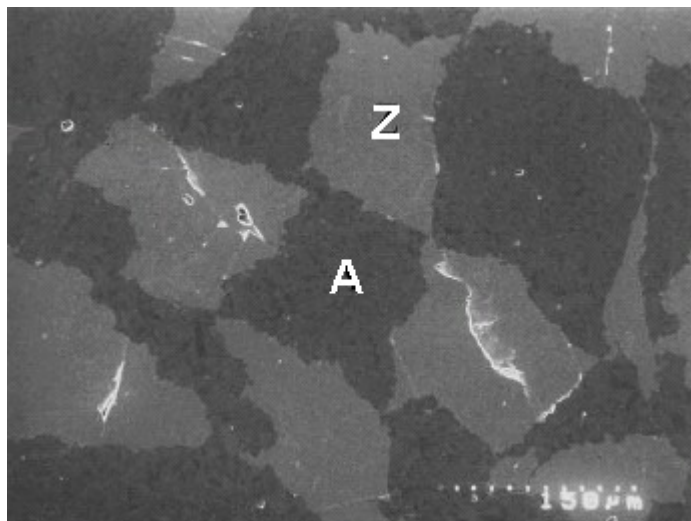
2.4.2.2 Koextruze složených extrudátů

Druhá varianta koextruze je založena na postupném vytlačení monolitických extrudátů, kdy každý extrudát sestává o jiném složení. Tyto extrudáty jsou poté pečlivě složeny do jednoduchých tvarů (tyče, hranoly) a znovu společně protlačeny. V anglické literatuře je tato varianta označována jako „*multi-pass extrusion process*“ Schéma postupu je na obrázku 2.18.



Obr. 2.18 Schéma přípravy multifázového kompozitu pomocí koextruze [55]. a) Vytlačení monolitů A a B, b) seskládání a opětovné vytlačení, c) struktura po vícenásobných protlačích.

Tímto postupem byl připraven kompozit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, který obsahoval po třetím protlačení 4096 jednotlivých vláken. Struktura po dalším zpracování a po slinování ($1400^\circ\text{C}/2\text{hodiny}$) je zobrazena na obrázku 2.19. [55]



Obr. 2.19 Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) / ZrO_2 (Z) po trojnásobné koextruzi a slinutí [55].

2.5 Extrakce pojiva

Po vytvarování keramické směsi do požadovaného tvaru musí být z extrudátu odstraněny všechny organické složky. Odstranění pojiva je považováno za nejproblematictější krok technologie termoplastické extruze a koextruze. Úspěšné odstranění pojiva ze silnostěnných průřezů je často časově velmi náročná operace, která může trvat i několik týdnů [44]. German [43] rozděluje způsoby odstranění pojiva do následujících kategorií:

- tepelná extrakce
 - kapilární extrakce
 - extrakce s prouděním plynné složky
 - extrakce s difúzí plynné složky
- extrakce rozpouštědlem
 - rozpouštěcí extrakce
 - extrakce za superkritických podmínek
 - extrakce parami rozpouštědla

Tepelná extrakce představuje odstranění pojiva za zvýšené teploty. Varianta tepelné extrakce, kapilární extrakce, se uskutečňuje při teplotě, kdy je pojivo kapalné a má dostatečně nízkou viskozitu, aby bylo odsáváno z keramického polotovaru kapilárními silami do okolního porézního prostředí [21].

Ostatní varianty tepelné extrakce předpokládají odpařování složek s nízkou molekulovou hmotností, popř. degradačních zplodin vzniklých tepelnou degradací polymerního pojiva a jejich odstranění pomocí difúze nebo proudění. Extrakce pomocí rozpouštědla zahrnuje rozpouštěcí extrakci, při které je keramický polotovar do kapaliny rozpouštějící jednu složku pojiva, čímž vzniká porézní struktura vhodná pro následnou tepelnou extrakci. Při vysokotlaké superkritické extrakci je díl extrahován v rozpouštědle za podmínek nad kritickým bodem rozpouštědla. Poslední kategorie z extrakcí rozpouštědly je extrakce parami rozpouštědla a představuje postupy, při kterých se využívá par rozpouštědel za zvýšené teploty pro vytvoření porézní struktury v extrahovaném dílu. Pro zrychlení a optimalizaci extrakčního procesu jsou v praxi tyto techniky často kombinovány [5].

2.5.1 Kapilární extrakce

Při vypařování nebo varu pojiva a jeho degradačních zplodin dochází při přechodu z kapalné do plynné fáze k několikanásobnému zvětšení objemu. To může být příčinou defektů v extrahovaných tělesech. Naproti tomu kapilární extrakce umožňuje odstranit pojivo z porézního tělesa za zvýšené teploty v kapalném stavu. Je-li extrahované těleso obklopeno porézním prostředím (práškový zásyp nebo porézní podložka) pak vlivem rozdílu kapilárních sil v pórech tělesa a zásypu dochází ke kapilárnímu toku pojiva z tělesa do zásypu. Rozdíl kapilárních tlaků ΔP závisí na rozdílu velikosti pórů v tělese a v zásypu podle vztahu [44]:

$$\Delta P = 2\gamma_{LV} \left(\frac{\cos \theta_1}{r_1} - \frac{\cos \theta_2}{r_2} \right), \quad (2.9)$$

kde θ_1, θ_2 jsou kontaktní úhly pojiva v zásypu a v tělese,
 r_1, r_2 jsou poloměry pórů zásypu a tělesa,
 γ_{LV} je mezifázová energie na rozhraní plynné a kapalné fáze.

Kapilární tok v isotropickém prostředí popisuje Darcyho zákon:

$$J = \frac{K (dP / dx)}{\eta}, \quad (2.10)$$

kde J je objemový tok na jednotku plochy,
 K je permeabilita porézního prostředí,
 dP/dx je gradient tlaku,
 η je viskozita pojiva.

Ze vztahů (2.9) a (2.10) vyplývá, že kapilární extrakce bude tím výraznější, čím větší bude rozdíl velikosti pórů tělesa a zásypu a čím nižší bude viskozita pojiva. Další parametr, značně ovlivňující kapilární tok, je permeabilita porézního prostředí. Přibližný čas, potřebný pro odstranění pojiva pomocí kapilární extrakce je dán vztahem [56]:

$$t \approx \frac{5 L^2 \eta V_s^2 D_w}{\gamma_{LV} (1 - V_s)^3 D (D - D_w)}, \quad (2.11)$$

kde L je tloušťka polotovaru,
 η, γ_{LV} je viskozita pojiva, resp. specifická povrchová energie roztaveného pojiva,
 V_s je hustota zhutněných částic polotovaru,
 D je velikost keramických částic,
 D_w je velikost částic zásypu.

Ze vztahu (2.11) je patrné, že k prudké extrakci pojiva přispívá malá velikost částic zásypu a malá tloušťka extrahovaného tělesa. Protože viskozita pojiva roste s molekulovou hmotností, je extrakce kapilárním tokem vhodná pro pojiva s vosky, ale ne pro vysokomolekulární polymery [21].

2.5.2 Mechanismy a fáze tepelné extrakce

Odstraňování pojiva z keramických polotovarů metodou tepelné extrakce představuje nejrozšířenější způsob [5]. Důvodem je snadnost metody a jednoduchost potřebných zařízení. Mezi nevýhody tepelné extrakce patří dlouhá doba potřebná pro nedefektní odstranění pojiva ze silnostěnných a jemnozrnných polotovarů a vysoké nebezpečí puchýřů, trhlin a zborcení extrahovaných dílů [57]. Tepelná extrakce termoplastického pojiva z keramického polotovaru probíhá pomocí tří mechanismů [21,57]. Jsou to vypařování, tepelná degradace a oxidační degradace.

V případě termoplastických pojiv lze tepelnou extrakci rozdělit do tří fází [21]. První fáze zahrnuje počáteční ohřev pojiva na bod, kdy dochází k jeho roztavení ($\sim 150 - 200^\circ\text{C}$). Chemický rozklad a odstraňování pojiva jsou v této fázi zanedbatelné, ale vyskytuje se tu několik dalších procesů, jako je smršťování, deformace a vytváření bublin, které mohou vážně ovlivnit schopnost kontrolovat tvar a rovnoměrnost struktury keramického dílu. Ke smrštění dochází při přeskupování částic, kdy se částice snaží dosáhnout těsnějšího uspořádání vlivem působení povrchového napětí roztaveného polymeru, které roste s klesající hustotou částic v keramickém polotovaru. Deformace je tím výraznější, čím nižší je hustota částic, vyšší obsah pojiva a nižší viskozita taveniny. K tvorbě bublin dochází při rozkladu pojiva vlivem nepatrného zbytku rozpouštědla nebo při uvěznění vzduchových bublin vzniklých při tvarování [58].

Ve druhé fázi, v rozmezí teplot $\sim 200 - 400^\circ\text{C}$, je odstraněna většina pojiva a to pomocí tepelného rozkladu a vypařování. Snaha zabránit tvorbě energeticky nevýhodného rozhraní pevné a plynné při snížení objemu kapalně fáze vypařováním vede k zakřivení menisků pojiva v pórech. Kapilární napětí P v kapalině je určeno poloměrem menisku r podle Youngova-Laplaceova vztahu:

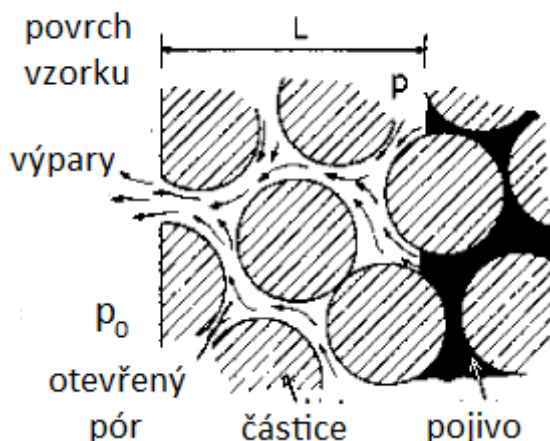
$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r}, \quad (2.12)$$

kde γ_{LV} je mezifázová energie na rozhraní kapalně a plynné fáze. Pokud střed křivosti povrchu kapaliny je v plynné fázi, pak poloměr křivosti je negativní a kapalina je v tahu. Maximální kapilární napětí vzniká v okamžiku, kdy poloměr menisku je dostatečně malý, aby nevniknul do vnitra póru. Minimální poloměr křivosti menisku pro kapalinu ve válcovém póru a je:

$$r = -\frac{a}{\cos \theta}, \quad (2.13)$$

kde $\cos \theta$ je kontaktní úhel. Během odpařování může docházet k extrakci pojiva i díky kapilárnímu toku. Povaha rozkladu závisí na chemickém složení pojiva i na působící atmosféře. V inertním prostředí, jako je dusík nebo argon, se polymery (např. polyetylen) podrobují tepelné degradaci. Rozklad probíhá prostřednictvím štěpení řetězců na náhodných místech hlavního polymerního řetězce a dochází k tvorbě menších segmentů, které vedou ke snižování viskozity polymeru. Při pokračující tepelné degradaci se řetězce segmentů stávají dostatečně malými a jejich těkavost se zvyšuje. Tím je usnadněno odpařování. V oxidační atmosféře dochází vedle tepelného rozkladu k oxidační degradaci. Oxidační degradace běžně probíhá prostřednictvím volných radikálů za vzniku nestálých nízkomolekulárních látek jako je voda, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Plynné produkty mohou být odpařeny pronikáním do okolního tlaku p_0 nebo pod částečným vakuem pomocí difúze skrze porézní vnější povrch dílu (obrázek 2.20). Ve srovnání s tepelnou degradací, dochází u oxidační degradace k rozkladu při nižších teplotách a to vede k vyšším rychlostem, s jakými je pojivo odstraněno [21].

Ve třetí fázi je zbývajících malé množství pojiva z keramického dílu odstraněno rozkladem a odpařením při teplotách vyšších než 400°C . Odstranění pojiva je usnadňováno vysoce porézním charakterem polotovaru. Pecní atmosféra musí být pečlivě vybírána, aby nedocházelo k nadměrnému zadržování zbytkového podílu pojiva [21].



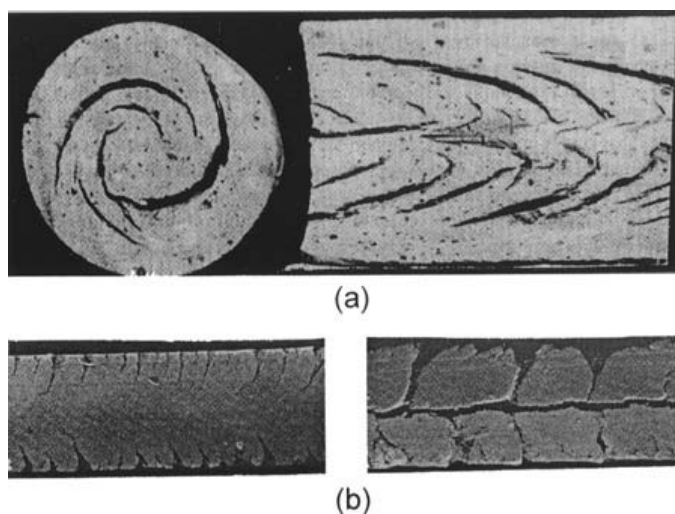
Obr. 2.20 Schéma tepelné extrakce oxidací s rozhraním pojivo-plynná fáze ve vzdálenosti L od povrchu vzorku [59].

2.6 Defekty během extruze a koextruze

U obou metod vytlačování se mohou vyskytovat tyto defekty [60]:

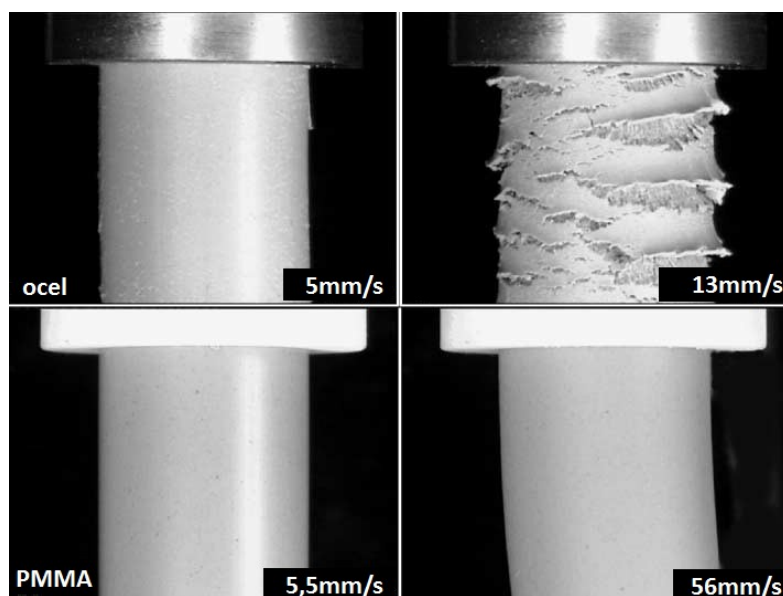
- | | |
|---|--------------------------------------|
| - zprohýbání („ <i>warp</i> age“) | - pokřivení („ <i>distortion</i> “) |
| - laminace-vrstevné praskliny („ <i>lamination</i> “) | - segregace („ <i>segregation</i> “) |
| - trhlinky vzniklé otěrem („ <i>edge tearing</i> “) | - pórovitost („ <i>porosity</i> “) |
| - praskání („ <i>cracking</i> “) | - vměstky („ <i>inclusion</i> “) |

Na obrázku 2.21 jsou vyfoceny typické defekty vznikající při extruzi. Laminace (obr. 2.21a) jsou trhliny, které vytvářejí různé vzory nebo směrovost materiálu. Nejběžnější příčinou těchto defektů je neúplné promíchání nebo vytlačování přes tvarově složité trysky. Otěrem (obr. 2.21b) se rozumí trhliny vznikající v materiálu ihned po opuštění trysky extruderu [9].



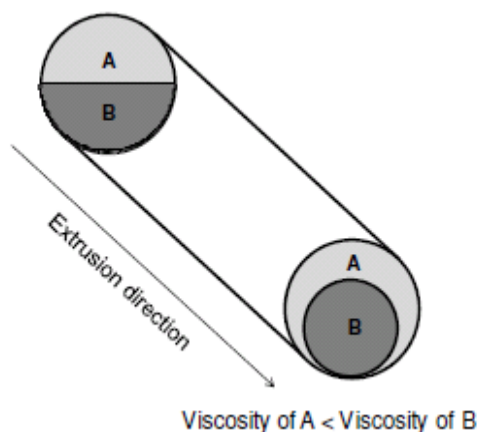
Obr. 2.21 Typické defekty pozorované při extruzi: (a) vrstevné praskliny v příčném (nalevo) a podélném (napravo) řezu; (b) otěr [60].

Na obrázku 2.22 je porovnání otěrů při ocelové a PMMA trysce s různou rychlostí vytlačování. U ocelové trysky je patrný otěr i při malé rychlosti. Oproti tomu trysky z PMMA otěr potlačují [61].



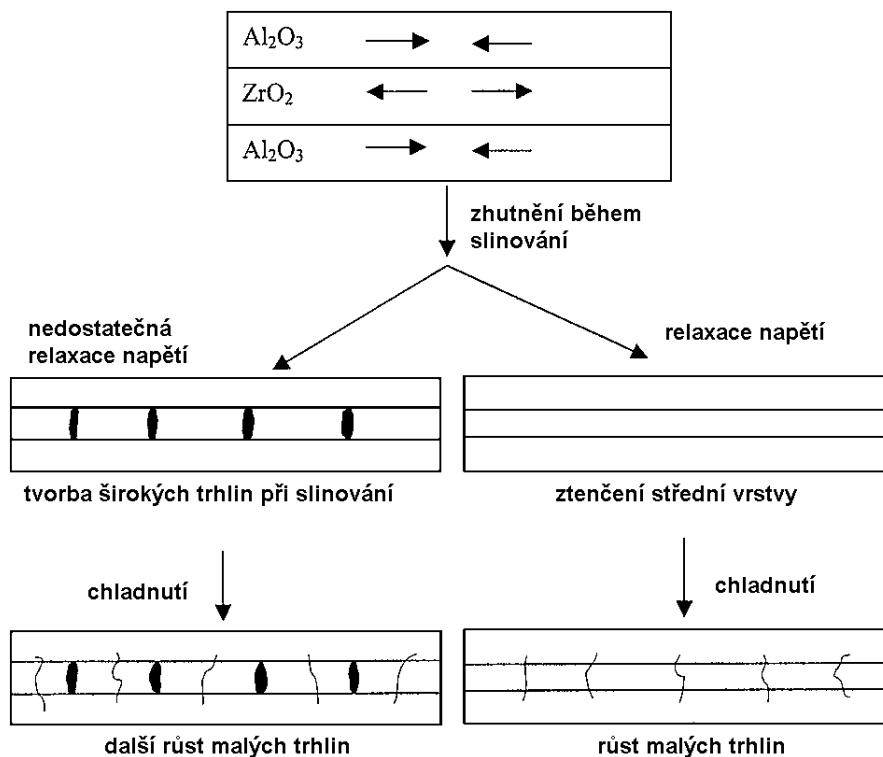
Obr. 2.22 Porovnání otěru při vytlačování jílů pro různé rychlosti a rozdílné trysky [61].

Protože je koextruze složitější technologií, vyskytují se u ní další defekty. Jedním z problémů je toková stabilita vytlačovaných směsí. U koextruze polymerů jde o běžný problém, který je nazývaný jako viskózní zapouzdření („*viscous encapsulation*“). Tento defekt je způsoben především u směsí s nižší viskozitou, protože taková směs začne proudit do oblastí vyššího smyku. [62] Tento jev je na obrázku 2.23. Schéma znázorňuje, že směs (A) o nižší viskozitě má tendenci se vmísit do smykových oblastí (blízko stěny válce) a tím zapouzdřit směs (B) s vyšší viskozitou.



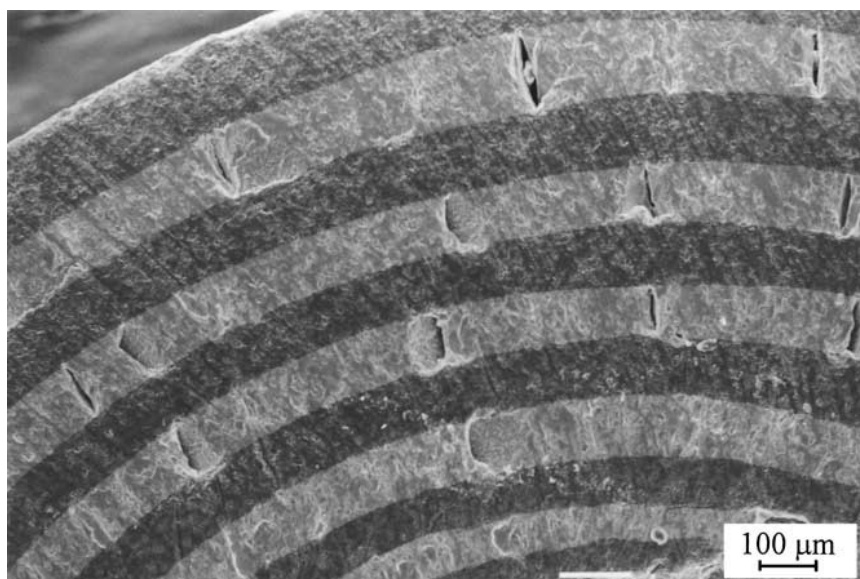
Obr. 2.23 Viskózní zapouzdření, Extrusion direction – směr vytlačování, viskozita směsi A < viskozita směsi B [62].

Hlavním problémem při přípravě keramických laminátů ve tvaru tyčí je náchylnost k praskání vrstev během sušení či extrakci pojiva nebo při slinování. Extrakce pojiva u extrudátů probíhá v celém objemu a lineární smrštění jsou relativně malá. V laminátu slinují jednotlivé keramické vrstvy rozdílnou rychlostí a z tohoto důvodu vznikají ve vrstvách tlaková nebo tahová napětí. Pokud napětí ve vrstvě dosáhne kritické hodnoty, dojde ke vzniku trhliny a porušení laminátu (obrázek 2.24). [63]



Obr. 2.24 Schéma vývoje trhlin, které mohou vzniknout během slinování [63].

Na obrázku 2.25 je snímek trhlin pozorovaných v kompozitní trubce s jedenácti vrstvami $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Tloušťka stěny trubky je $900\text{ }\mu\text{m}$.



Obr. 2.25 Trhliny v kompozitu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, Světlejší fáze je ZrO_2 , tmavší fáze je Al_2O_3 [63].

3 Cíle práce

Cílem diplomové práce bylo upravení kapilárního reometru pro účely termoplastického vytlačování keramiky a experimentální ověření možnosti termoplastické koextruze jednoduchých vrstevných keramik.

Řešení tohoto hlavního cíle bylo rozděleno na několik částí:

- prostudování odborných publikací a vypracování teoretického přehledu současného stavu problematiky,
- upravení kapilárního reometru pro koextruzi, navrhnutí a vyrobení trysek,
- příprava homogenních keramik na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 a dále keramik ZTA a ATZ,
- příprava jednovrstvých kompozitů na bázi Al_2O_3 , ZrO_2 , ZTA a ATZ.

4 Experimentální část

Úvod do praktické části

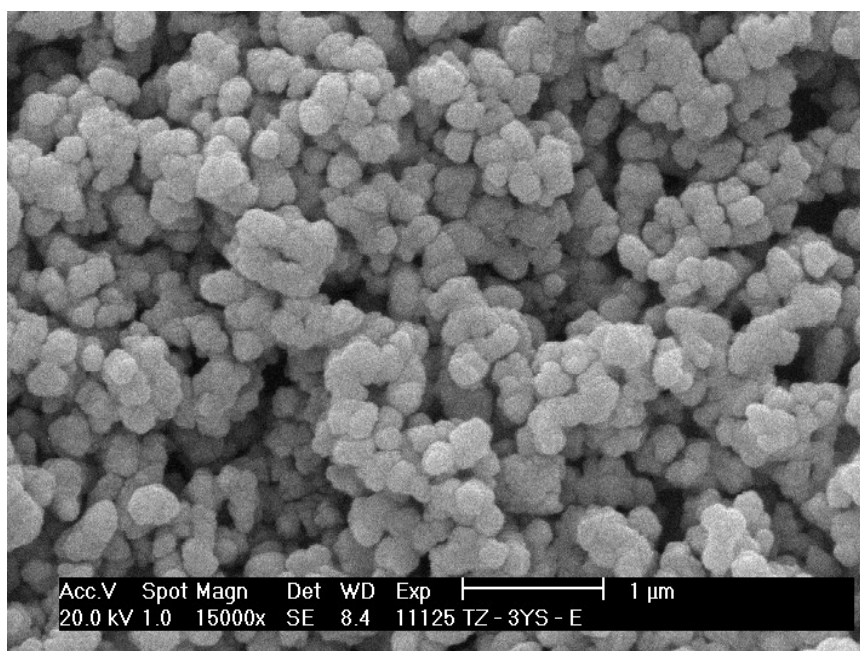
Před tvarováním vrstevnatých keramických tyčí bylo nutné upravit experimentální zařízení, pomocí kterého se prováděla vlastní koextruze. Úprava zařízení je popsána v kapitole 4.4. Další krok, po přípravě prvotních směsí (kapitola 4.2), spočíval v praktickém osvojení si metody termoplastické koextruze a vyvinutí techniky (postupu) k přípravě polotovarů, schopných koextruze (kapitola 4.3.1 a 4.3.2). Po dostatečných zkušenostech s počáteční přípravou polotovarů a jejich uspokojující koextruzí bylo navrženo více variant složení vrstevnatých kompozitů. Hodnocení koextrudovaných tyčí z technologického hlediska bylo prováděno pomocí optické a elektronové mikroskopie (kapitola 4.5).

4.1 Použité materiály

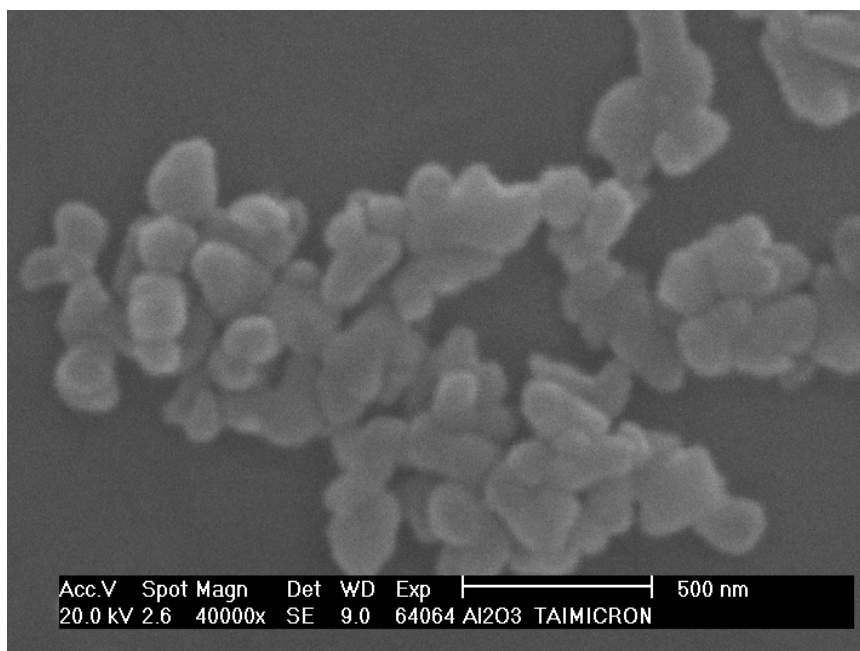
V experimentální části diplomové práce byly použity keramické prášky materiálů ZrO_2 , Al_2O_3 , ZTA a ATZ. Jejich detailnější popis je uveden v tabulce 4.1. Mikrostruktura některých vybraných prášků je na obrázcích 4.1 až 4.3.

Tabulka 4.1 Specifikace použitých prášků

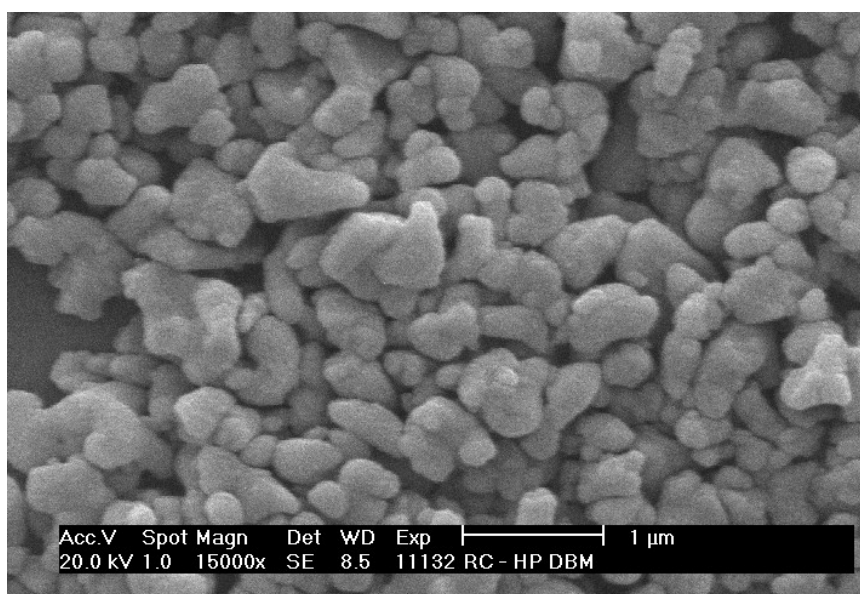
Materiál	Typ	Výrobce	Velikost částic (d_{50}) [nm]	Měrný povrch [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
ZrO_2	TZ-3YS-E	TOSOH Corp., Jap.	100	6,6
Al_2O_3	TM-DAR	Taimei Chemicals, Jap.	160	14,5
Al_2O_3	RC-HP-DBM	Malakoff Ind., USA	470	7,5
ZTA	ZTA-85	Daiichi Co., Ltd., Jap.	440	8,5
ATZ	TZ-3YS-20A	TOSOH Corp., Jap.	90	7



Obr. 4.1 Snímek prášku ZrO_2 pomocí SEM.



Obr. 4.2 Snímek prášku Al_2O_3 – typ TM-DAR.



Obr. 4.3 Snímek prášku Al_2O_3 – typ RC-HP-DBM.

Materiály použité pro přípravu keramických směsí:

- kopolymer etylen-vinylacetát (EVA), označení Elvax 250 (Du Pont de Nemours, USA),
- parafinový vosk (PAR), označení PARAFIN Slovnaft wax R54/56 (SLOVNAFT, Slovenská rep.),
- kyselina stearová, číslo šarže 1.0067, (Merck, SRN).

4.2 Příprava plastických směsí

Pro termoplastickou koextruzi bylo připraveno celkem pět keramických plastických směsí. Složení a označení směsí je uvedeno v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2 Složení směsí pro extruzi a koextruzi

	Označení směsi				
	Z	TM	REY	ZTA	ATZ
složení	ZrO ₂	Al ₂ O ₃ (TM)	Al ₂ O ₃ (RC)	15 hm% ZrO ₂	20 hm% Al ₂ O ₃
prášku	(3mol% Y ₂ O ₃)			85 hm% Al ₂ O ₃	80 hm% ZrO ₂
Podíl [hm %]					
prášek	86,9	81,3	86,34	86,96	86,9
pojivo*	10,6	15,1	11,50	10,97	10,6
kys. stearová	02,5	03,6	02,16	02,07	02,5

* pojivo složeno z 60 hm% EVA + 40 hm% PAR

Keramické suspenze se postupně připravily hnětením v dvoulopatkovém mísiči (hnětáku) značky HKD 0.6T, (IKA-Werke, Labortechnik, SRN), Objem olejem vyhřívané komory pro mísení je 0,6 dm³.

Postup hnětení:

1. Rozehřátí hnětáku – teplota oleje nastavena na 160-170°C, tím se docílilo teploty ~130°C v hnětací komoře.
2. Rozpuštění pojiva – po rozpuštění celkového množství se postupně přidávala kyselina stearová. Směs se poté nechala krátce (~10 min.) mísit.
3. Po promíchání pojiva se stearinem se postupně, v promíchávacích odstupech, přidával keramický prášek.
4. Během hnětení se průběžně seškrabovala ulpělá směs ze stěn komory a z lopatek z důvodu dosažení lepšího mísení.
5. Doba hnětení byla 1,5 hodiny.

Po hnětení byla směs ručně protlačena přes kovové síto s čtvercovými oky velikosti 4x4 mm a po protlačení se nalámáním připravil granulát směsi.

Poznámka:

Pro rozlišení koextrudovaných vrstev byla vytvořena, mimo bílou směs, šedá varianta směsi TM. Šedého zabarvení se dosáhlo přidáním velice nepatrného množství uhlíkových sazí během hnětení. Jinak všechny směsi byly bílého zabarvení.

4.3 Příprava keramických vzorků

V diplomové práci byly využity obě metody termoplastického vytlačování – extruze i koextruze. Vytlačování termoplastických směsí bylo prováděno na upraveném kapilárním reometru Galaxy V (model 8052, výrobce Kayeness Inc., USA), zobrazeném na obrázku 4.8, buď přes jednu z navržených trysek (obrázek 4.9) a nebo bez ní (vytlačení válce reometru).

4.3.1 Plán extruze a koextruze

Vytlačování se provádělo ve vertikálním směru do chladicí kapaliny (destilovaná voda) o teplotě okolí ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), hladina kapaliny byla 15 mm pod ústím trysky nebo válce reometru. Vytlačovací píst byl opatřen těsnícím kroužkem z PTFE. Po vytlačení jedné tyčky byla tato odříznuta od ústí trysky (válce) a ihned z kapaliny vyjmuta a osušena na filtračním papíře. Z chování směsi TM při extruzi a na základě výsledků předchozí práce [49], byla zvolena rychlost vytlačování $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota 140°C .

Extruzí byly připraveny homogenní tyčinky ze všech použitých materiálů pro hodnocení technologie koextruze a porovnání vlastností vzorků po extrakci pojiva a po slinování.

Od každé směsi bylo naplánováno vytlačení 3 kusů homogenních těles o délce $\sim 300 \text{ mm}$ a průměru 3 mm. Po vytlačení se 300 mm tělesa rozdělila na 5 tyček o délce $\sim 55 \text{ mm}$. Polotovary pro koextruzi byly vytlačeny v délce 160 mm a jejich průměr činil 9,5 mm. Vrstevná tělesa byla vytlačována v délce $\sim 300 \text{ mm}$ o průměru 3 mm a taktéž se krátila na 5 tyček o délce $\sim 55 \text{ mm}$. Návrh vrstevnatých těles je uveden v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Variace vrstevnatých těles

střed	povrch
Z	TM
Z	REY
Z	ATZ
ZTA	REY

4.3.2 Technologický postup

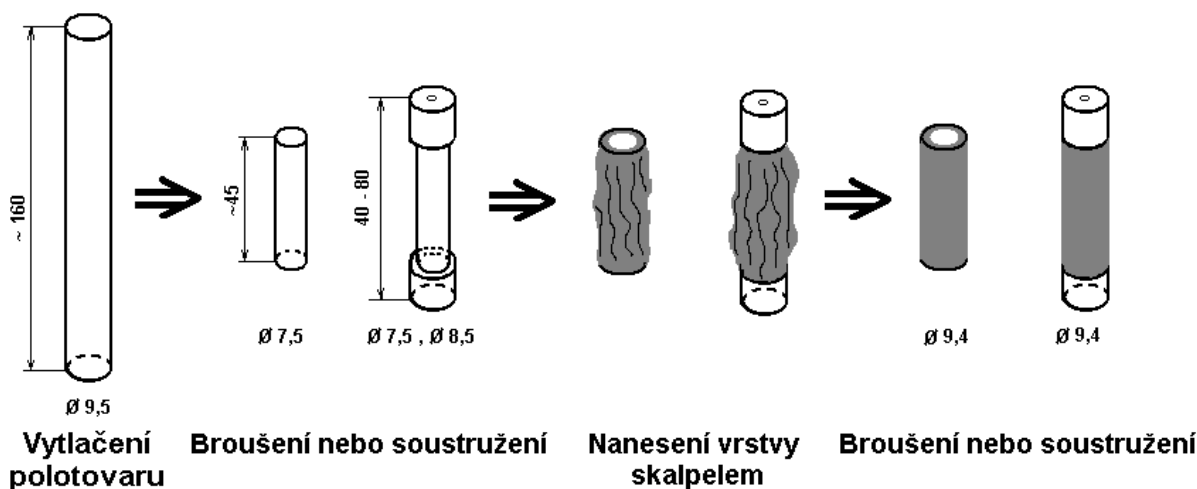
Na začátku se zvolily dva postupy. Ruční a poté polostrojní příprava vrstevnatých těles. Schéma těchto postupů je na obrázku 4.4.

Ruční příprava vrstevnatých těles Z/TM

1. Prvním krokem bylo vytlačení polotovaru ze směsi Z (vytlačení bez trysky). Vytlačený váleček délky 160mm (průměr 9,5 mm) se nařezal na válečky o délce $\sim 45 \text{ mm}$.
2. Poté se jednotlivé válečky ručně zbrousili na brusných papírech hrubosti 180, 400 a 600 na průměr 7,5 mm.
3. V dalším kroku se na zbroušený váleček skalpelem nanasla dostatečně silná vrstva šedé směsi TM, která byla zahřata v peci na teplotu 145°C .
4. Po zchladnutí se váleček s vrstvou opět zbrousil a to na průměr $\sim 9,4 \text{ mm}$. Tím vznikla vrstva silná asi 1 mm.
5. Posledním krokem bylo protlačení polotovaru přes tryšku.

Polostrojní příprava kompozitů

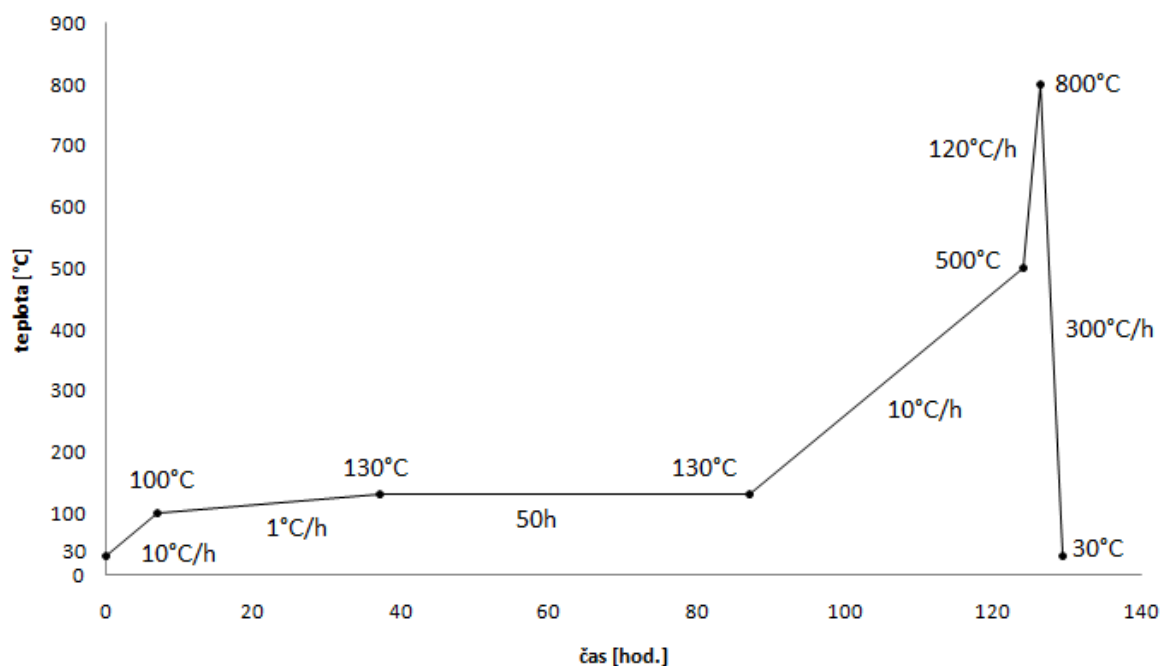
1. V prvním kroku se po vytlačení váleček délky 160mm o průměru 9,5 mm nařezal na válečky dlouhé v rozmezí 40 až 80 mm.
2. Následovalo částečné osoustružení na průměr 7,5 nebo 8,5 mm na horizontálním soustruhu.
3. V třetím kroku se opět nanasla skalpelem dostatečně silná vrstva směsi (šedá TM a po ověření postupu i ostatní směsi), která byla zahřáta v peci na teplotu 145°C.
4. Po zchladnutí se z nanesené vrstvy strhly brusným papírem (hrubost 400) ostré hrany a váleček se jemně zabrousil.
5. Poté se váleček s vrstvou osoustružil na průměr ~ 9,4 mm a odřízly se mu okrajové (upínací a středící) části. Takto vznikla vrstva 0,5 nebo 1 mm silná.
6. V posledním kroku proběhla koextruze přes trysku.



Obr. 4.4 Technologický postup ruční a polostrojní přípravy polotovarů pro koextruzi.

4.3.3 Extrakce pojiva

Extrakce pojiva z vytlačených keramických tyčinek probíhala ve vysokoteplotní peci Linn High Therm, typ LK 312Special (Linn, SRN) v plynné atmosféře dusíku o průtoku 20-50 l/hod. Vzorky byly během extrakce v zásypu aktivního uhlí (A5 12x30, Carbon Link, UK), které bylo předem vysušeno (300°C/3h). Teplota pece byla postupně navýšena v několika krocích až na hodnotu 800°C. Teplotní a časový průběh odstraňování pojiva je znázorněn na obrázku 4.5.



Obr. 4.5 Průběh extrakce pojiva v plynné atmosféře dusíku.

4.3.4 Slinování

Slinování vyextrahovaných tyčinek bylo provedeno ve vysokoteplotní superkanthalové peci (K2, HERAEUS, SRN). Tyčinky byly naskládány na čisté, rovné keramické plátky (Al_2O_3). Byly zvoleny dva režimy slinování. V prvním režimu byly slinovány vzorky Z, TM a kompozit Z/TM. Ve druhém režimu pak zbývající varianty včetně variant z prvního režimu. Teplotní a časový průběh slinování je uveden v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4 Režimy slinování

1. režim			2. režim		
teplota [°C]	rychlost [°C/hod]	výdrž [hod]	teplota [°C]	rychlost [°C/hod]	výdrž [hod]
100 - 800	600	-	100 - 1200	300	-
800 - 1500	300	-	1200 - 1500	100	-
1500	-	2	1500	-	2
1500 - 60	600	-	1500 - 1200	100	-
			1200 - 800	300	-
			800 - 66	600	-

4.3.5 Příprava vzorků pro studium mikrostruktury

Z důvodu snadné manipulace se vzorkem v průběhu broušení a leštění, byly vzorky zasypány do polystyrenu KRASTEN 137. Poté byly vzorky umístěny do sušičky BINDER, kde se při teplotě 210°C za 1,5 hodiny polystyren roztavil a rovnoměrně vzorky zalil. Zalisované vzorky byly broušeny a leštěny na přístroji TegraPol-25 s hlavou TegraForce-5 (Struers, Dánsko), který pracuje se stlačeným vzduchem (0,6 MPa). Po vyleštění byly vzorky z polystyrenu vypreparovány opětovným ohřevem na teplotu 210°C, očištěny v ultrazvukové

pračce (Tesla, ČR) a tepelně leptány po dobu pěti minut pro zvýraznění hranic zrn. Teplota leptání jednotlivých vzorků je uvedena v tabulce 4.5. Pro zvodivění povrchu leštěných vzorků, byly vzorky napařeny vrstvou slitiny zlato-paladium.

Tabulka 4.5 Teploty leptání vzorků

Vzorek	Teplota leptání [°C]
Z 1. režim slinování	1300
Z 2. režim slinování	1300
TM	1400
REY	1400
ZTA	1400
ATZ	1300
Z/TM	1300
Z/ATZ	1300
ZTA/REY	1400

4.4 Úprava kapilárního reometru a návrh trysek

Úprava reometru

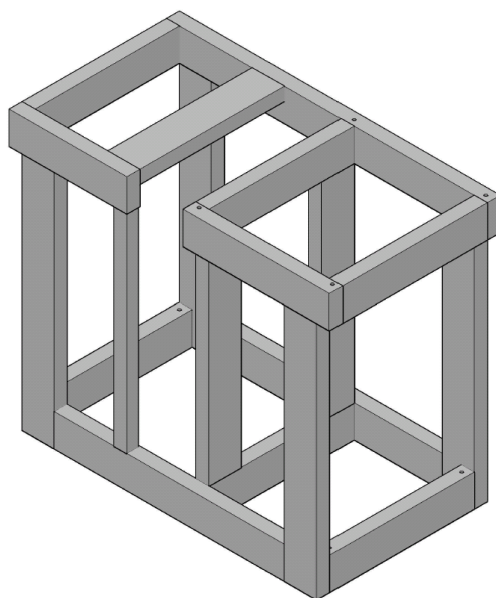
Pomocí kapilárního reometru *Kayness Galaxy V* (obrázek 4.6) bylo v předchozí práci [49] úspěšně provedeno několik vytlačovacích experimentů. Prostor pro vytlačení byl přibližně 20 cm. Pro technologické experimenty v laboratorních podmínkách je toto zařízení pro metodu vytlačování postačující, ale bylo nutné jej přestavět tak, aby osa ve směru vytlačování nebyla nijak omezena.



Obr. 4.6 Kapilární reometr *Kayness Galaxy V* před úpravou.

Toho bylo dosaženo otočením ramene s motorem kolem levé stojky. Aby bylo zařízení dostatečně stabilní, byl zkonstruován ocelový stůl, ke kterému se reometr připevnil. Model stolu je na obrázku 4.7. Stůl byl zkonstruován tak, aby bylo možné bezproblémově vytlačit tělesa dlouhá až 1200 mm. Jeho hlavní rozměry jsou: délka 1000 mm, šířka 532 mm, výška 850 mm.

Reometr po přestavbě je zobrazen na obrázku 4.8.



Obr. 4.7 Model stolu pro upravený reometr.



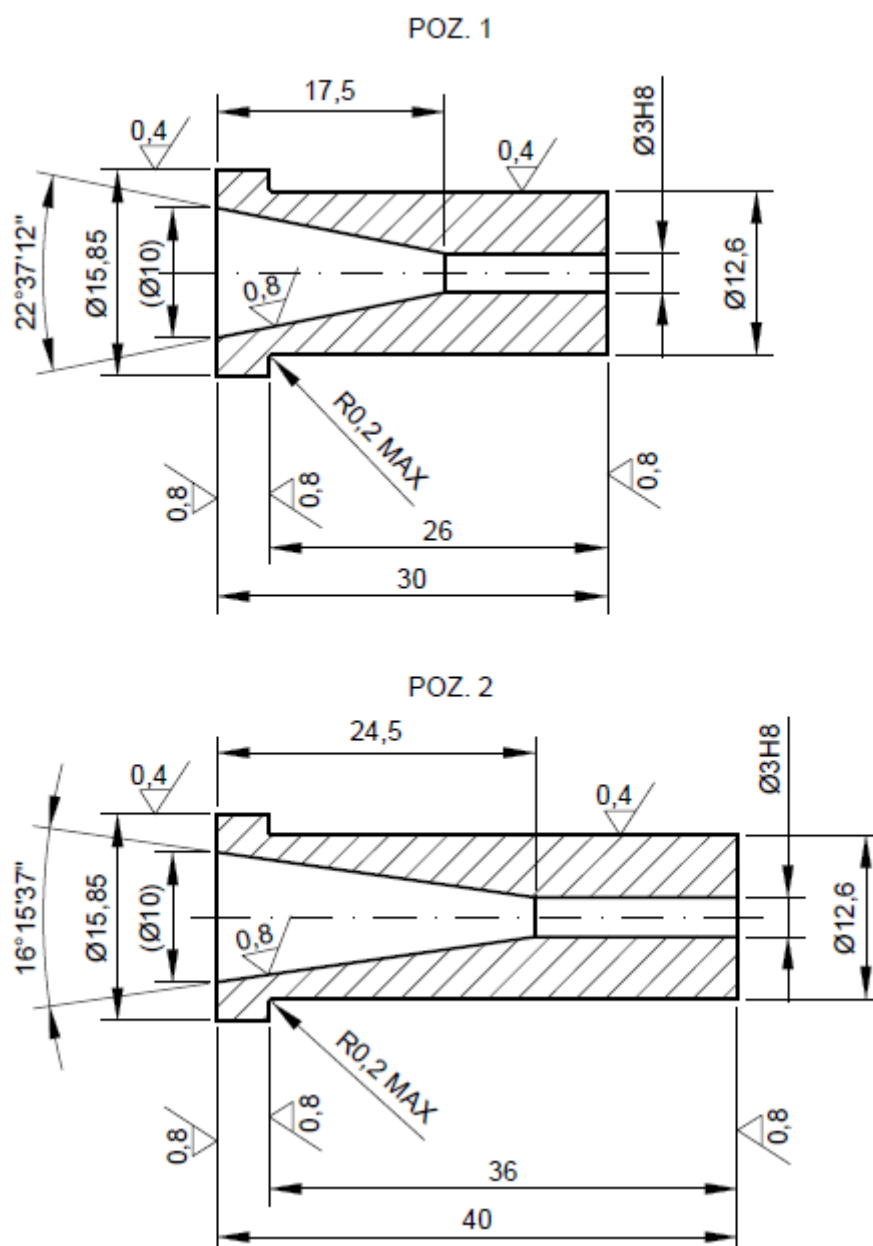
Obr. 4.8 Kapilární reometr po přestavbě.

Návrh trysky

Aby bylo možné připravit keramické vrstevnaté tyčinky s tenkou vrstvou na povrchu, bylo nutné navrhnout a vyrobit vytlačovací trysky. Kuželový tvar trysky zajistí rovnoměrné ztenčení vrstvy během koextruze.

Při návrhu byl zvažován materiál a rozměry trysky. To znamená, aby měl kužel, co možná největší kuželovitost, válcový otvor trysky měl minimálně poloviční délku původní délky trysky o průměru 3 mm, ale na druhou stranu aby nedocházelo k ochlazování trysky při vytlačování jejím přílišným prodloužením. Pro vysokou tvrdost byla jako vhodný materiál zvolena nástrojová ocel ČSN 19 312.

Nákresy vyrobených trysky jsou na obrázku 4.9. Tryska na pozici 1 má vnější rozměry stejné jako původní, válcová tryska. Kuželovitost trysky na pozici 1 je 1:2,5, kuželovitost trysky na pozici 2 je 1:3,5. Pro extruzi a koextruzi v této práci byla nakonec zvolena tryska na pozici 2.



Obr. 4.9 Navrhnuté a vyrobené trysky.

4.5 Metody hodnocení

4.5.1 Hodnocení pravidelnosti a tloušťky vrstev

Pravidelnost a tloušťka vrstev se vyhodnocovala pomocí optické mikroskopie (OM) s CCD kamerou (Olympus SZ61, μ EYE UI-1458LE-C) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), mikroskop Philips XL30, Holandsko. Optickou mikroskopií se sledovaly vzorky po koextruzi a po extrakci pojiva. Částečně také vzorky slinované, které nebylo možné z důvodu křehkosti sledovat pomocí elektronové mikroskopie. Elektronovou mikroskopií se studovaly pouze slinuté vzorky.

4.5.2 Pórovitost extrahovaných tyčinek

Měření pórovitosti bylo provedeno na základě metody nasákavosti (ČSN EN 623-2) u všech homogenních vzorků po extrakci pojiva. Tělesa byla vážena tak, že se nejdříve určila hmotnost m_1 vzorku vysušeného pod infralampou ($110^\circ\text{C}/1\text{hod}$). Potom se vzorek umístil do vakuovatelného eksikátoru. Evakuovaný vzorek se nechal nasáknout destilovanou vodou se smáčedlem a při ponoření do stejné kapaliny na vahách se určila jeho zdánlivá hmotnost m_2 . Následně se vzorek jemně oťel pro zbavení kapaliny ulpělé na povrchu a poté se stále nasáknutý smáčecí kapalinou zvažil na vzduchu, hmotnost oťeného vzorku m_3 . Z těchto tří hmotností byla stanovena relativní hustota vzorků ρ_{rel} , dle vztahu:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, [\%] \quad (4.1)$$

Použité hodnoty teoretických hustot pro jednotlivé prášky jsou uvedeny v tabulce 4.6.

Tabulka 4.6 Teoretické hustoty prášků

Prášek	Označení	$\rho_{teor} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$
Al_2O_3	TM	3,987
ZrO_2	Z	6,1
Al_2O_3	REY	3,987
ATZ 80	ATZ	5,515
ZTA 85	ZTA	4,22

4.5.3 Hustota

Hustota slinutých tyčinek směsí včetně Z (1. režim slinování), Z (2. režim slinování), byla změřena podle Archimedovy metody (ČSN EN 623-2). Vzorky byly váženy s přesností 0,0001 g na vahách Mettler AG 64 (Mettler Toledo, SRN). Nejprve se vzorky tyčinek zvažily za sucha, hmotnost m_s a poté třikrát v kapalině (destilovaná voda), hmotnost m_1 , m_2 , m_3 .

4.5.4 Stanovení velikosti zrna

Pomocí lineární průsečíkové metody (dle ČSN EN 643) byla u vzorků ze všech směsí stanovena střední velikost zrn slinutých keramických vzorků homogenních i vrstevných. Pro vyhodnocování velikosti zrna byly zhotoveny snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. Ze slinutých vzorků byly vyfoceny 3 fotografie s mikrostrukturou zvýrazněnou po tepelném leptání a na každé z těchto mikrofotografií byly vyhodnocovány 3 úsečky. Byl vyhodnocen počet protnutých hranic zrn na jednotlivých úsečkách. Po přepočtu měřítka byla spočítána velikost zrn.

5 Výsledky a diskuze

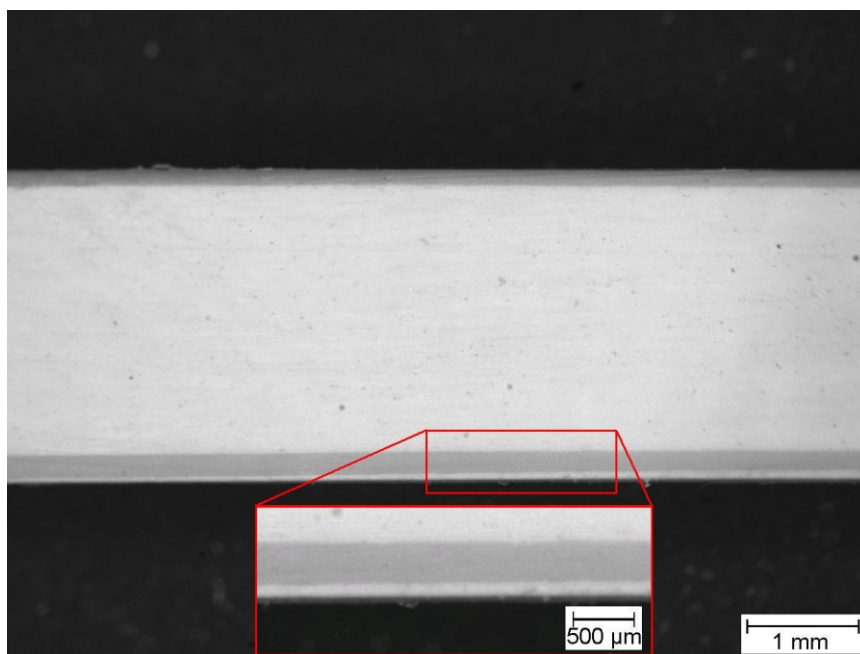
5.1 Vliv přípravy na rovnoměrnost a kvalitu vrstvy

5.1.1 Promísení směsí ve vrstvě

Na počátku koextruze se směsi v prvních 30 až 50 mm vždy promísili. Délka promísení odpovídá době vytlačování od začátku vytlačování až do okamžiku, kdy se zcela zaplnil prostor trysky.

Ruční příprava

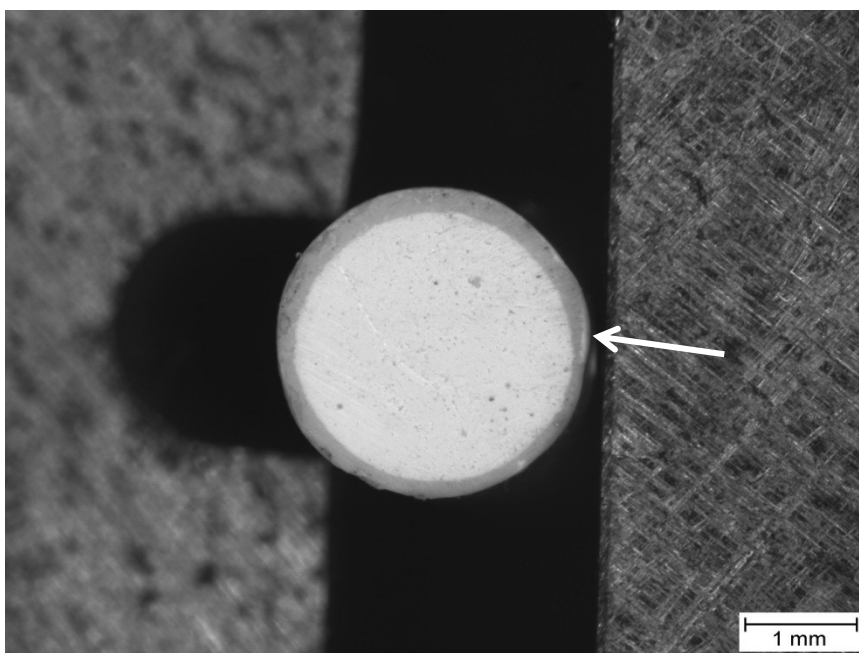
U vzorků vytlačených z ručně vyrobených polotovarů docházelo k promísení i po ustálení toku směsí v trysce. Toto promísení je zřetelně vidět na obrázku 5.1. Jedná se o podélný řez koextrudovaného kompozitu Z/TM s povrchovou vrstvou TM, která je šedě zabarvena. Vrstva před koextruzí byla 1 mm silná, po protlačení je tloušťka vrstvy v zobrazeném řezu přibližně 144 μm až 254 μm silná. Řez je proveden na tyčince v místě vzdáleném od trysky přibližně 150 mm. K promísení došlo v polovině délky protlačovaných tyček, kde by se již nemělo vyskytovat. Na spodní hraně řezu je vidět tenká bílá linie. Jedná se o směs Z, která zapouzdřila šedou směs TM. Při detailním pozorování se zjistilo, že promísení plynule proudí pod povrch směsi TM a zvětšuje se jeho tloušťka. Toto promísení bylo zřejmě vyvoláno nerovnoměrným ručním zbrušením polotovarů.



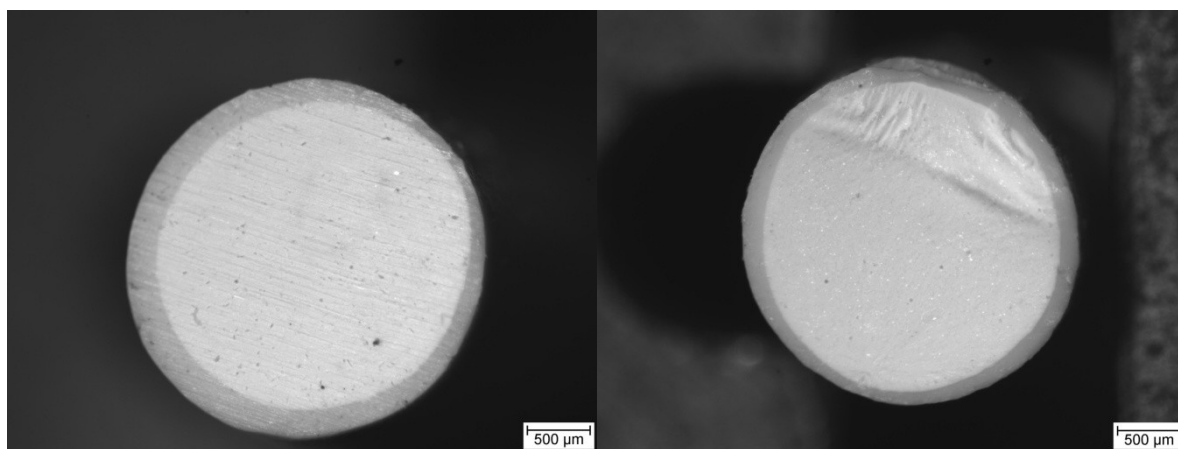
Obr. 5.1 Snímek kompozitu ZrO_2 (bílá fáze) / Al_2O_3 (šedá fáze) v podélném řezu s detailem promísení.

Příčný řez ručně připraveného polotvaru kompozitu Z/TM je zobrazen na obrázku 5.2. Promísení z předchozího obrázku je vyznačené šipkou. Na snímku je také vidět nerovnoměrnost povrchové vrstvy kolem jádra. Tato nepravidelnost vrstvy byla zřejmě rovněž způsobena nerovnoměrným zbrušením na průměr 9,4 mm před koextruzí. Tyčinka po vytlačení měla průměr 2,74 mm a tloušťka vrstvy byla silná 254 μm v nejširším a

126 μm v nejužším místě. Další nerovnoměrnosti vrstev, kdy tloušťka vrstvy byla 1 mm před vytlačením, jsou zobrazeny na obrázcích 5.3 a 5.4.



Obr. 5.2 Příčný řez kompozitem Z/TM, šipkou je vyznačeno promísení (bílý okraj v šedé fázi).

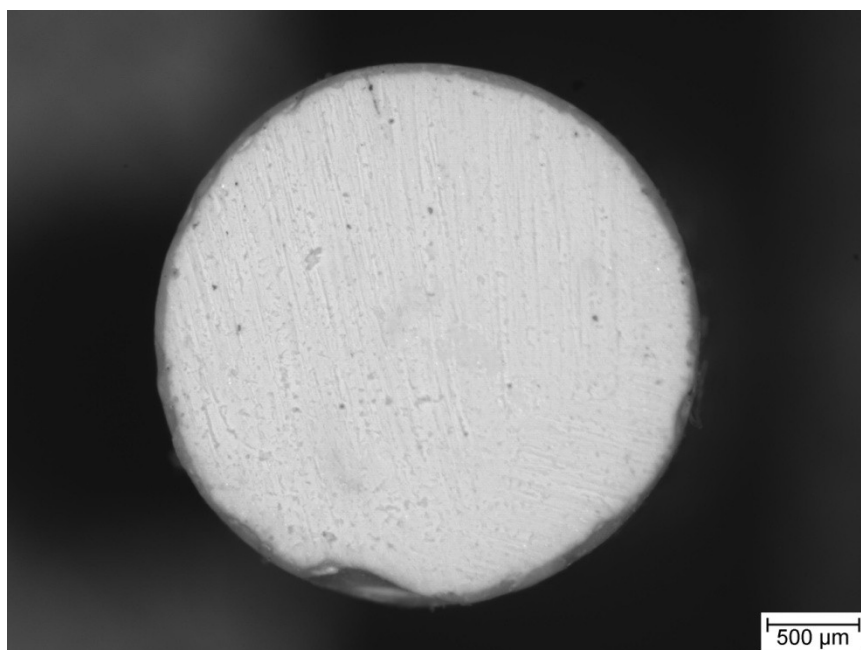


Obr. 5.3 Výbrus Z/TM na začátku vytlačení. **Obr. 5.4** Lom Z/TM na konci vytlačení.

U tyčinek Z/TM s tenčí vrstvou (0,5 mm před vytlačením - podélný a příčný řez tyčinky je na obrázcích 5.5 a 5.6) sice nebylo výrazné promísení zpozorováno, ale opět došlo k mírně nerovnoměrnému rozložení vrstvy. Na základě těchto zjištění se pokračování práce zaměřilo pouze na přípravu tyčinek s tloušťkou vrstvy 0,5 mm před vytlačením.



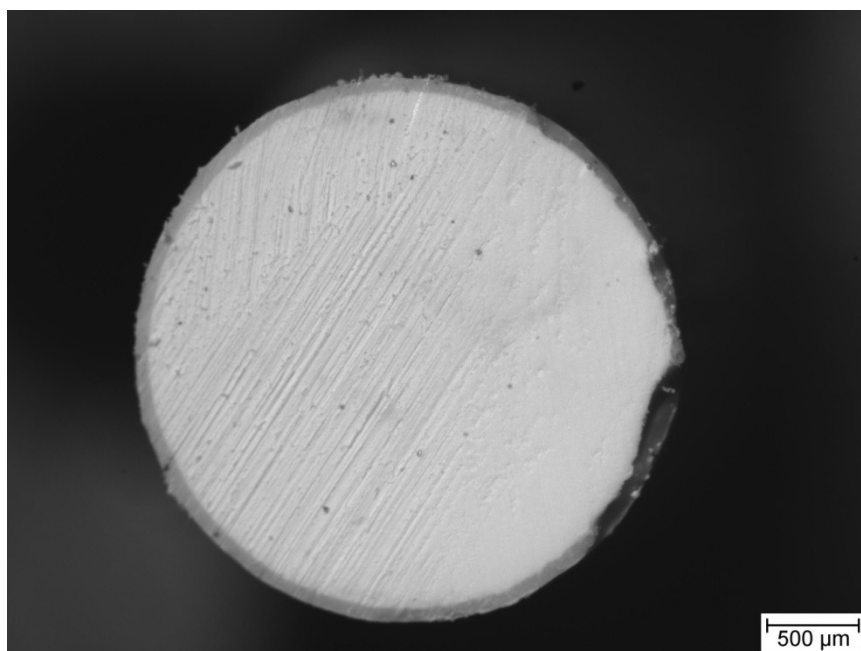
Obr 5.5 Podélný řez Z/TM na počátku vytlačení.
(ruční příprava polotovaru).



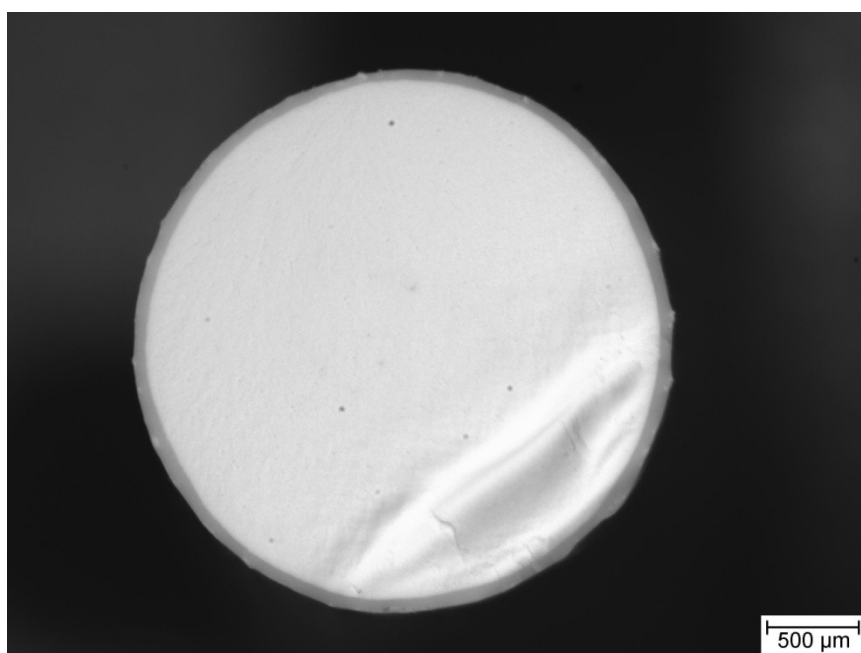
Obr 5.6 Příčný řez, tloušťka vrstvy ~ 65 μm, průměr 2,9 mm
(ruční příprava polotovaru).

Polostrojní příprava

Tloušťka vrstvy u polostrojně připravovaných tyčinek před vytlačněním byla vždy 0,5 mm. Vzorky připravované tímto postupem neobsahovaly promísení směsí a vrstvy byly rovnoměrnější. Příčné řezy tyčinky Z/TM jsou na obrázcích 5.7 a 5.8.



Obr. 5.7 Příčný řez Z/TM na počátku koextruze, tl. vrstvy 72 μm , průměr 2,91 mm (polostrojní příprava polotovaru).



Obr. 5.8 Příčný řez Z/TM na konci koextruze, tl. vrstvy 66 μm , průměr 2,87 mm (polostrojní příprava polotovaru).

5.1.2 Zúžení kompozitu vlivem vlastního zatížení

Protože se vytlačovaly tyčinky dlouhé ~ 300 mm, docházelo k jejich protažení v podélném směru a k zúžení průměru v důsledku jejich vlastní tíhy. Spolu se zúžením průměru se ztenčovala i tloušťka vrstvy. Rozdíly průměru a tloušťky vrstvy v jednotlivých místech během vytlačování tyčinek Z/TM jsou uvedeny v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Rozdílnost průměru a tloušťky během koextruze

		postup	místo měření			rozdíl ^b [%]
			počátek	střed ^a	konec	
průměr tyčinky	[μm]	ruční	2907	2890	2846	2,1
		polostrojní	2907	2891	2873	1,2
tloušťka vrstvy	[μm]	ruční	65	56	46	28,2
		polostrojní	72	69	66	8,3

^a Střed značí ~ 150 mm od počátku koextruze.

^b Rozdíl [%] mezi hodnotami na počátku a konci koextruze.

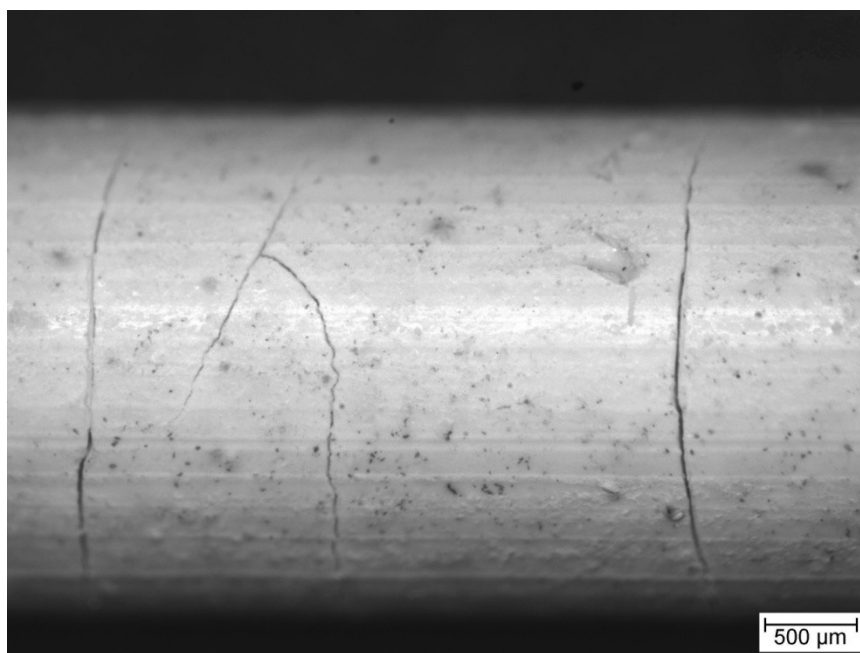
Všechny tyčinky připravené koextruzí byly po vytlačení velmi rovné (na 300 mm délce průhyb 1 – 2 mm) s hladkým povrchem. K výrazným deformacím přímého tvaru, otěrům a trhlinkám na povrchu během vlastního procesu koextruze tedy nedocházelo. Tento fakt dokazuje správné složení pojivové směsi, dobrou volbu parametrů vytlačování (teplota, rychlost) a kvalitní provedení použité trysky.

5.2 Praskání vrstev při extrakci pojiva a prohýbání při slinování

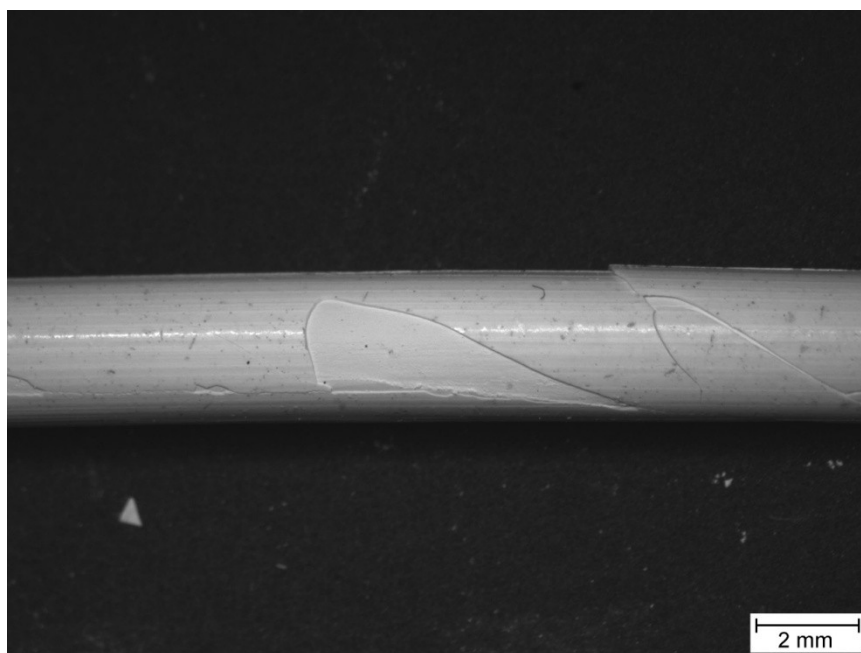
Během extrakce pojiva docházelo k prvnímu popraskání vrstev, a to u všech kompozitních vzorků kromě kompozitu ZTA/REY. Po extrakci pojiva byly všechny vzorky přímé, k zprohýbání došlo až po slinování. Výskyt trhlin a delaminace byly způsobeny především smrštěním materiálů z důvodu rozdílných technologických smrštění při extrakci pojiva a slinování.

5.2.1 Kompozit Z/TM

Na obrázcích 5.9 a 5.10 jsou povrchy kompozitu Z/TM s počáteční tloušťkou vrstvy 1mm po extrakci pojiva. Příčné trhliny, které se tvořily na povrchu, byly od sebe rovnoměrně vzdáleny a vyskytovaly se po celé délce tyčinky, která měřila ~ 55 mm. V některých místech docházelo také k delaminaci povrchové vrstvy a s tyčinkami nebylo téměř možné manipulovat, jinak hrozilo rozpadání.

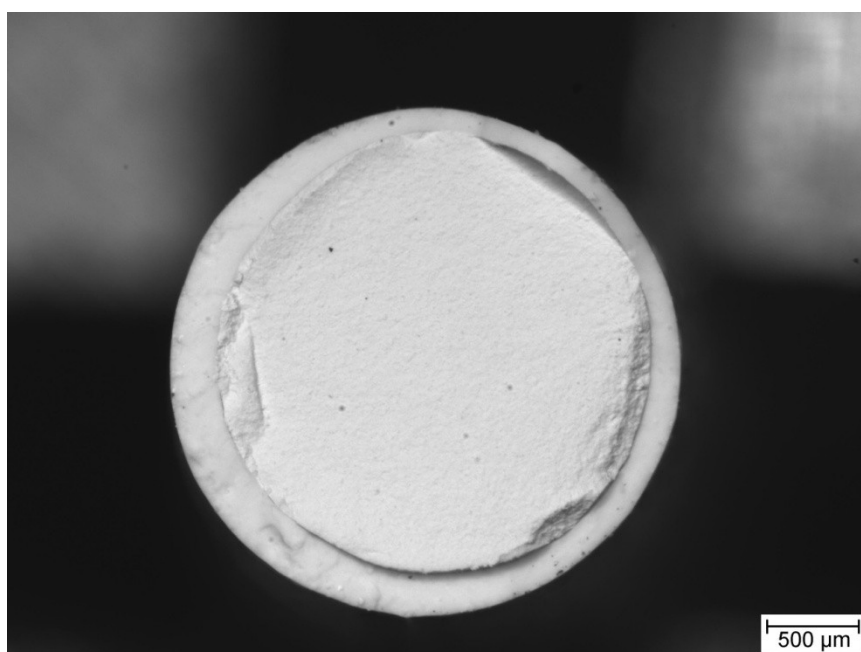


Obr. 5.9 Povrch tyčinky Z/TM po extrakci, příčné trhliny.



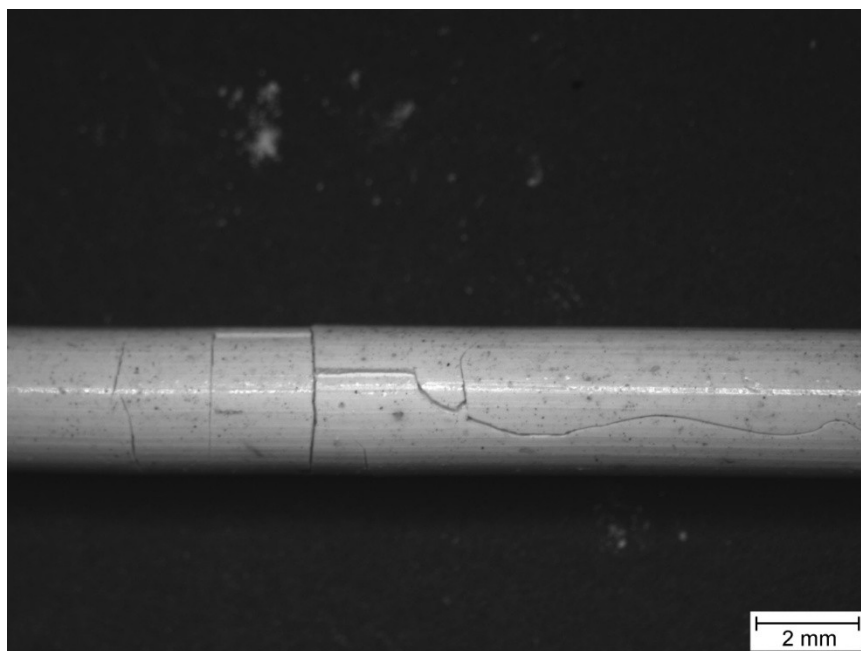
Obr. 5.10 Povrch tyčinky Z/TM po extrakci, delaminace vrstvy.

Na obrázku 5.11 je lomová plocha v příčném řezu. Na rozhraní se nevyskytovaly žádné viditelné trhliny. Proto lze usuzovat na kvalitní napojení rozhraní v místě lomu. Tloušťka vrstvy je 188 μm a průměr tyčinky je 2,72 mm.



Obr. 5.11 Lomová plocha tyčinky Z/TM po extrakci.

U vzorků Z/TM s počáteční tloušťkou vrstvy 0,5 mm se rovněž objevily příčné trhliny, ale převažovaly nad nimi trhliny podélné (obrázek 5.12). Příčina vzniku trhlin je stejná, jako u tyčinky se silnější vrstvou. Na obrázku 5.13 je lomová plocha v příčném řezu. U tenčí vrstvy se také trhliny na rozhraní nevyskytovaly. Tloušťka vrstvy je 81 μm a průměr tyčinky je 2,99 mm.



Obr. 5.12 Povrch tyčinky Z/TM – tenčí vrstva, příčné a podélné trhliny.



Obr. 5.13 Lomová plocha tyčinky Z/TM po extrakci.

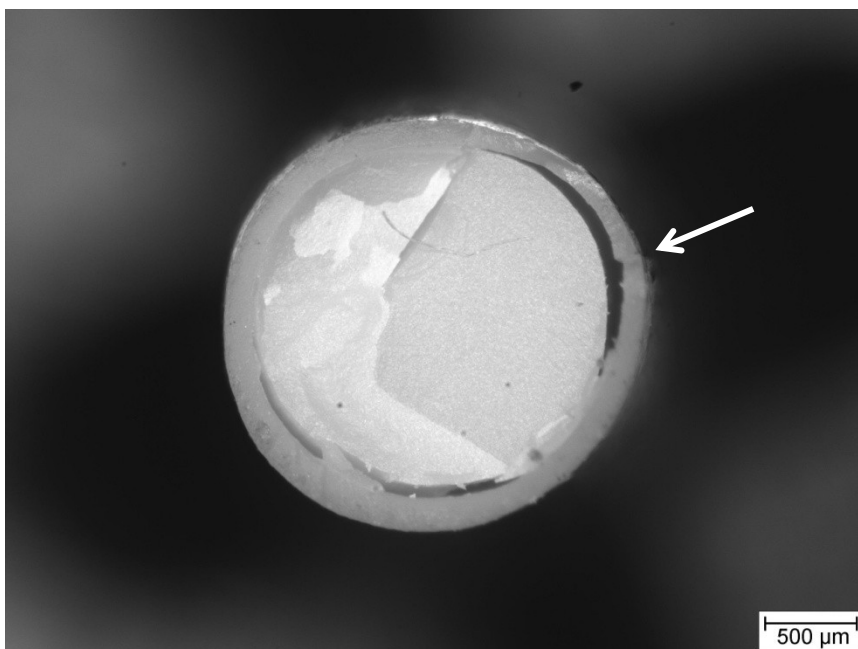
Vzorky Z/TM byly slinovány prvním režimem slinování. Vzhledem k vysoké křehkosti se podařilo pro slinutí vybrat 5 ks s 1mm a 2 ks s 0,5 mm tloušťkou vrstvy před koextruzí. Vybrané vzorky po extrakci pojiva obsahovaly povrchové trhliny ve vrstvě. Také z tohoto důvodu se dokonalé slinutí vrstvy s jádrem nepodařilo.

Na obrázku 5.14 je povrch Z/TM se silnější vrstvou. Největší délka vzorku po slinutí byla ~ 30 mm, protože tyčinky popraskaly na více malých kousků. Ve vrstvě byly zpozorované trhliny i po slinování a došlo k odchlípnutí vrstvy od jádra. Toto odchlípnutí je patrné na

obrázku 5.15, kde je kompozit zobrazen v příčném řezu. U jádra tyčinky ze ZrO_2 došlo k podstatnějšimu smrštění než u vrstvy z Al_2O_3 a povrchová vrstva vytvořila kolem jádra prstenec. Rozdíly ve smrštění vyústily v prasknutí vrstvy v podélném směru tyčinky, místo prasknutí prstence je na obrázku 5.15 vyznačeno šipkou. Tloušťka vrstvy po slinutí byla $134\text{ }\mu\text{m}$, průměr tyčinky nebyl vzhledem k nepravidelnosti oválného průřezu změřen.



Obr. 5.14 Povrch slinutého vzorku Z/TM (silnější vrstva).

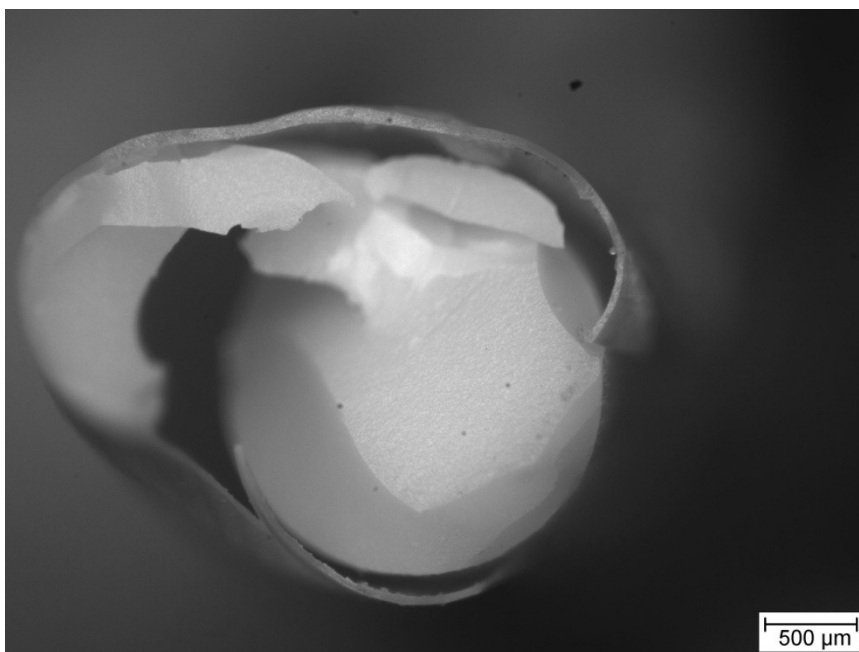


Obr. 5.15 Lomová plocha slinutého vzorku Z/TM (silnější vrstva).

U tenčí vrstvy kompozitu Z/TM docházelo také k jejímu odchlípení (obrázek 5.16). Toto odchlípení bylo výraznější a vrstva se na povrchu jádra v určitých místech i zvlnila. Průřez vzorku je na obrázku 5.17, kde je vidět, jak dalece se vrstva odchlípila a počáteční trhlinka se rozevřela kolem jádra kompozitu. Tloušťka vrstvy kompozitu po slinutí byla 53 μm .



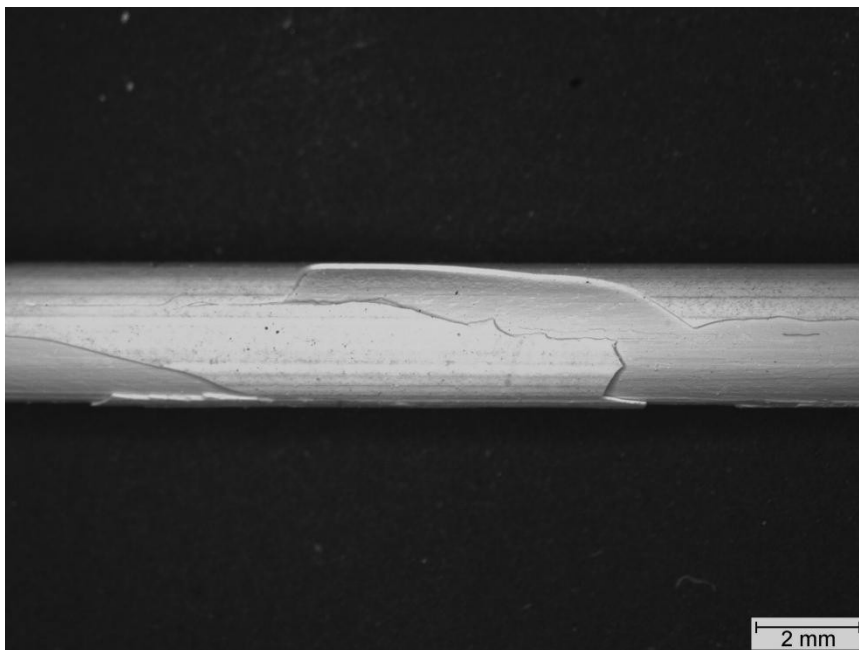
Obr. 5.16 Povrch slinutého vzorku Z/TM (tenčí vrstva).



Obr. 5.17 Lomová plocha slinutého vzorku Z/TM (tenčí vrstva).

5.2.2 Kompozit Z/REY

Po extrakci pojiva docházelo k delaminaci vrstvy i u kompozitních vzorků Z/REY. Na obrázku 5.18 je povrch tyčinky a na obrázku 5.19 lomová plocha v příčném řezu. Vrstva REY byla celkem pravidelná, silná 100 μm . Průměr tyčinky 2,84 mm. Na lomové ploše je vidět trhlinka, která nevznikla během extrakce, ale až při zlomení vzorku po extrakci.

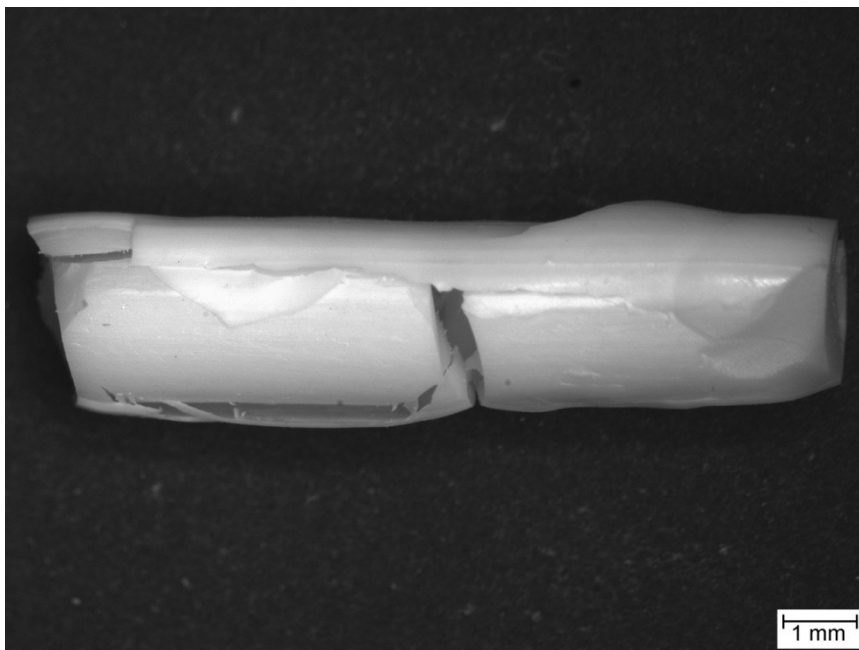


Obr. 5.18 Povrch vzorku Z/REY po extrakci pojiva.

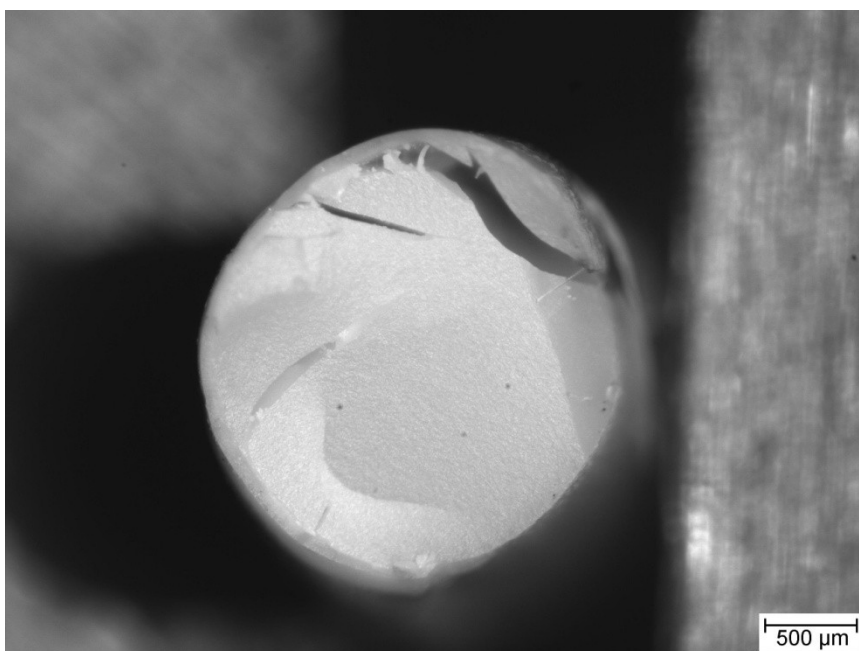


Obr. 5.19 Lomová plocha vzorku Z/REY po extrakci pojiva.

Slinování vzorků Z/REY probíhalo v 2. režimu slinování. Pro slinování byl po extrakci pojiva vybrán pouze jeden vzorek, který se jevil jako nejvíce kompaktní. Vybraný vzorek je po slinutí zobrazen na obrázku 5.20. Je vidět, že jádro ze ZrO_2 bylo namáháno tahem vlivem tahových napětí způsobených menším smrštěním Al_2O_3 při slinování během chladnutí vzorku. Příčný řez tyčinky je na obrázku 5.21. Tloušťka vrstvy nebyla naměřena.



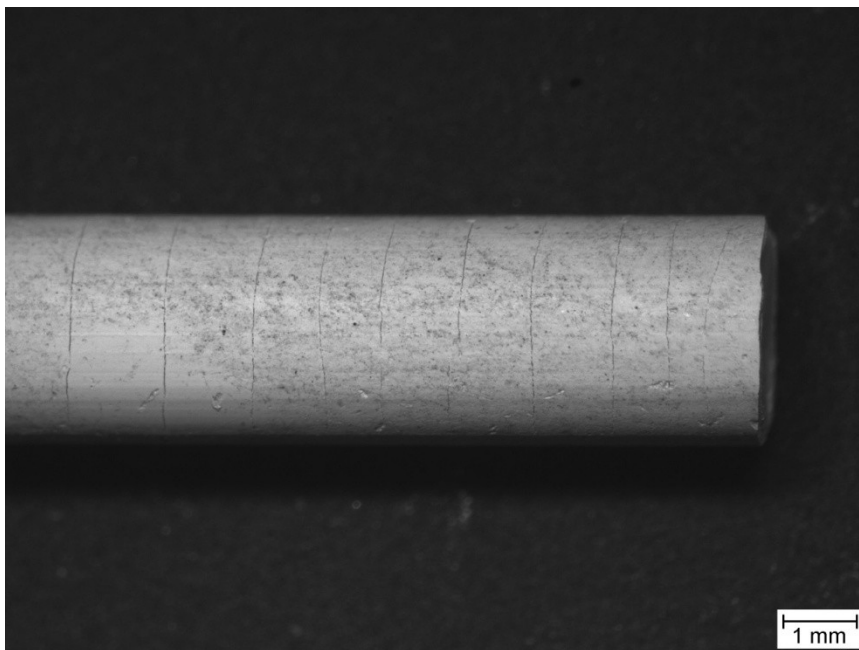
Obr. 5.20 Vzorek Z/REY po slinování.



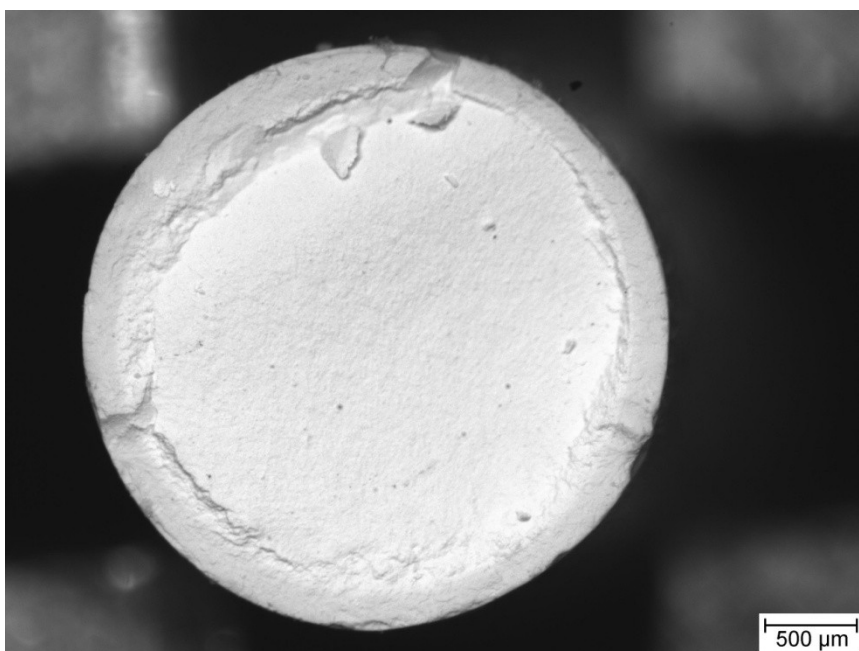
Obr. 5.21 Lomová plocha vzorku Z/REY po slinování.

5.2.3 Kompozit Z/ATZ

Na kompozitu Z/ATZ byly po extrakci viditelné příčné trhliny, od sebe vzdálené ~ 5 mm po celé délce tyčinky (obrázek 5.22). Podélné trhliny a delaminace se vůbec nevyskytovaly. Na obrázku 5.23 je lomová plocha v příčném řezu tyčinky. Je vidět pravidelná vrstva bez výskytu trhlín. Tloušťka vrstvy byla 99 μm a průměr tyčinky byl 2,54 mm.

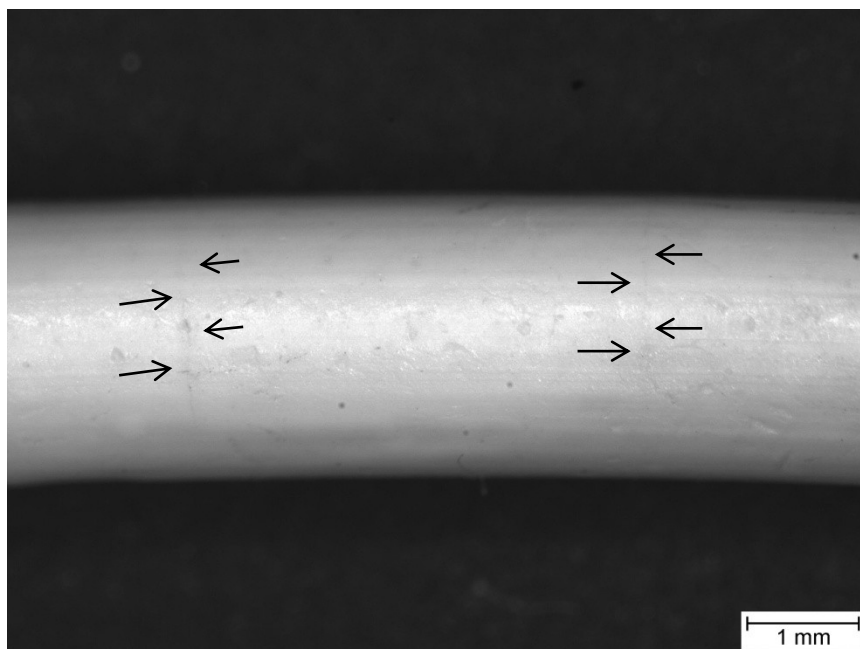


Obr. 5.22 Povrch vzorku Z/ATZ po extrakci pojiva – příčné trhliny.

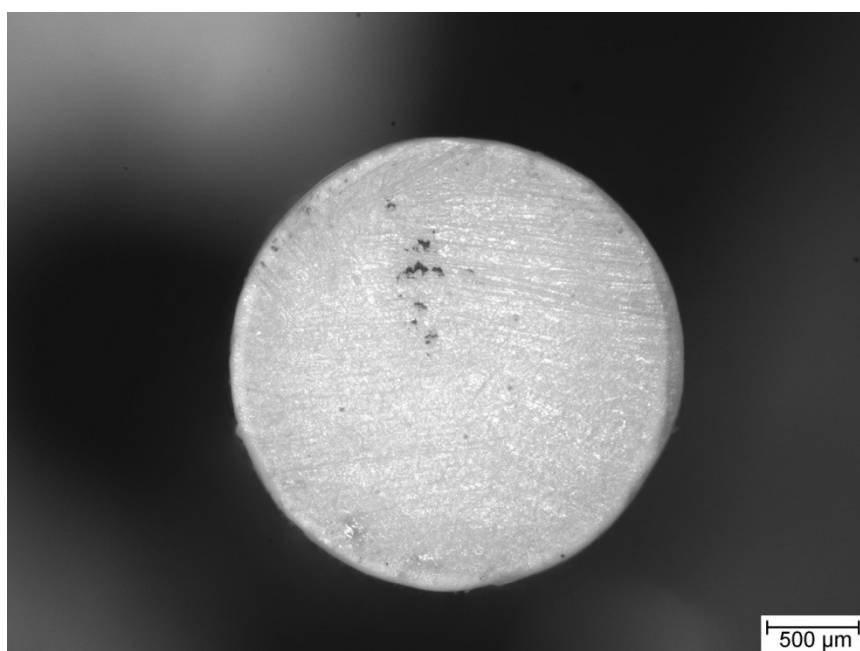


Obr. 5.23 Lomová plocha vzorku Z/ATZ po extrakci pojiva.

Kompozitní vzorky Z/ATZ byly slinovány 2. režimem. Během slinování došlo k zajímavému jevu, kdy se trhliny ve vrstvě po extrakci pojiva stáhly k sobě a celkově se uzavřely. Nedošlo tak k popraskání a rozlámání vzorků. Uzavřené trhliny jsou zvýrazněny na něm kolmými šipkami na obrázku 5.24. Tloušťka vrstvy po slinování (obrázek 5.25) byla 80 μm a průměr tyčinky byl 2,41 mm.



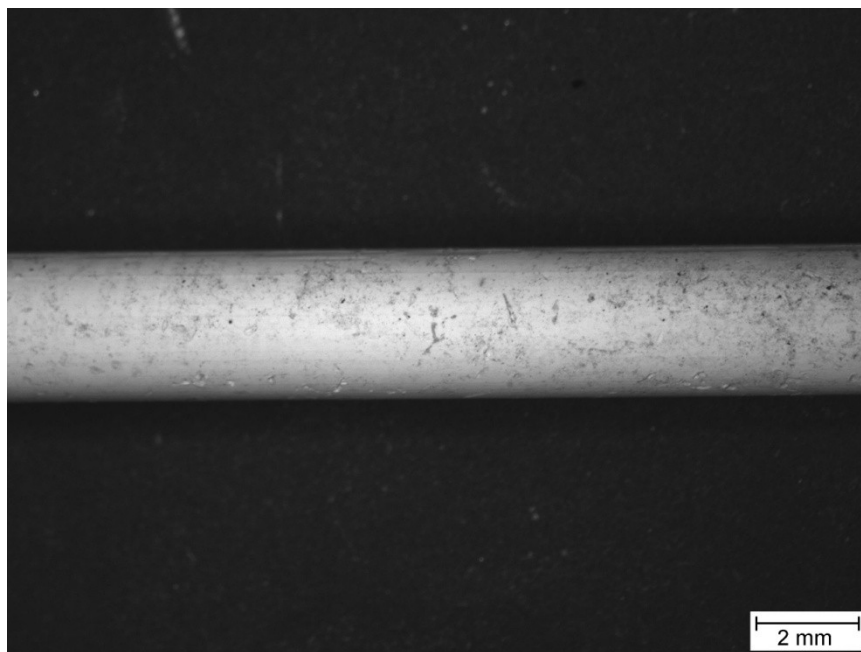
Obr. 5.24 Povrch vzorku Z/ATZ po slinování – uzavřené trhliny.



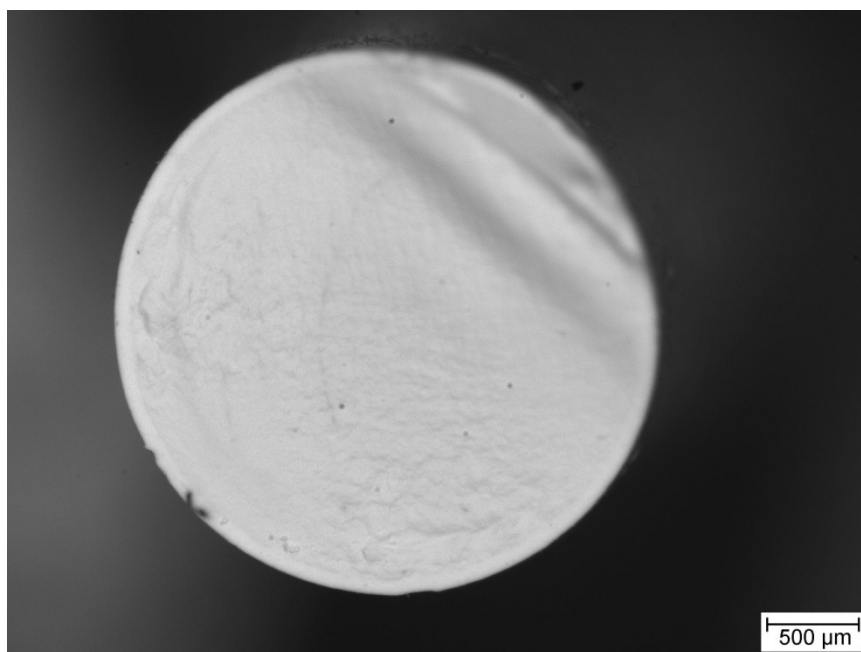
Obr. 5.25 Příčný řez vzorku Z/ATZ po slinování.

5.2.4 Kompozit ZTA/REY

Na kompozitu ZTA/REY nebyly na povrchu vzorků po extrakci pojiva žádné příčné a podélné trhliny, ani delaminace. Povrch tyčinky je na obrázku 5.26. Na tyčince lze spatřit drobné vrypy, které byly způsobeny vibracemi pece a posunováním vzorků v zásypu z aktivního uhlí během extrakce pojiva. Na obrázku 5.27 je lomová plocha v příčném řezu tyčinky. Slabě viditelná povrchová vrstva neobsahovala trhliny. Tloušťka vrstvy byla 83 μm a průměr tyčinky byl 2,96 mm.

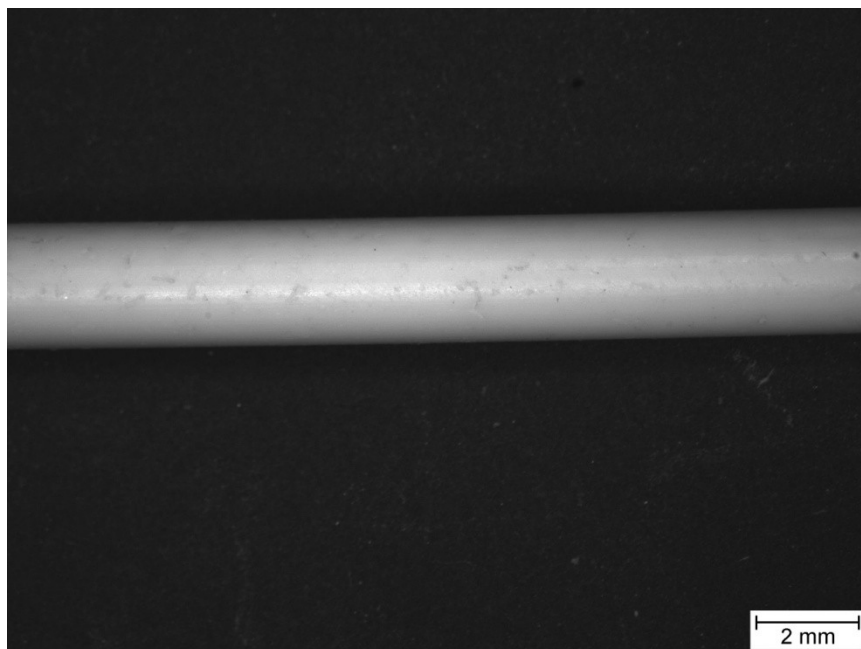


Obr. 5.26 Povrch vzorku ZTA/REY po extrakci pojiva.

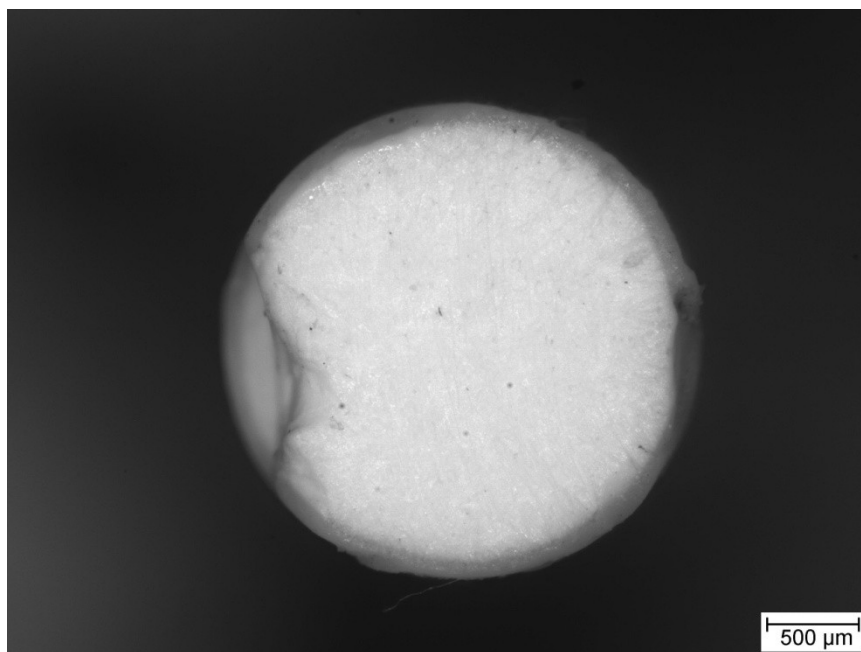


Obr. 5.27 Lomová plocha vzorku ZTA/REY po extrakci pojiva.

Vzorky ZTA/REY byly slinovány 2. režimem. Celkem bylo slinuto 6 tyčinek, které byly prohnuté méně než tyčinky Z/ATZ. Povrch tyčinek (obrázek 5.28) byl hladký a bez defektů. Na obrázku 5.29 je příčný řez tyčinky po slinování. Tloušťka vrstvy byla 99 μm a průměr tyčinky byl 2,54 mm.



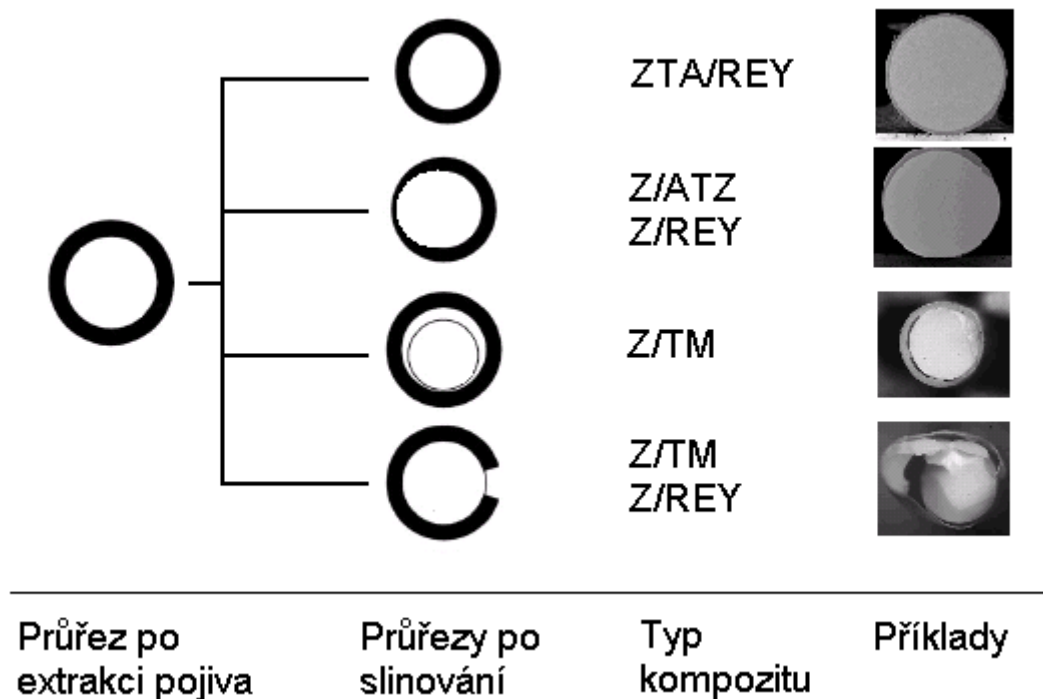
Obr. 5.28 Povrch vzorku ZTA/REY po slinování.



Obr. 5.29 Příčný řez vzorku ZTA/REY po slinování.

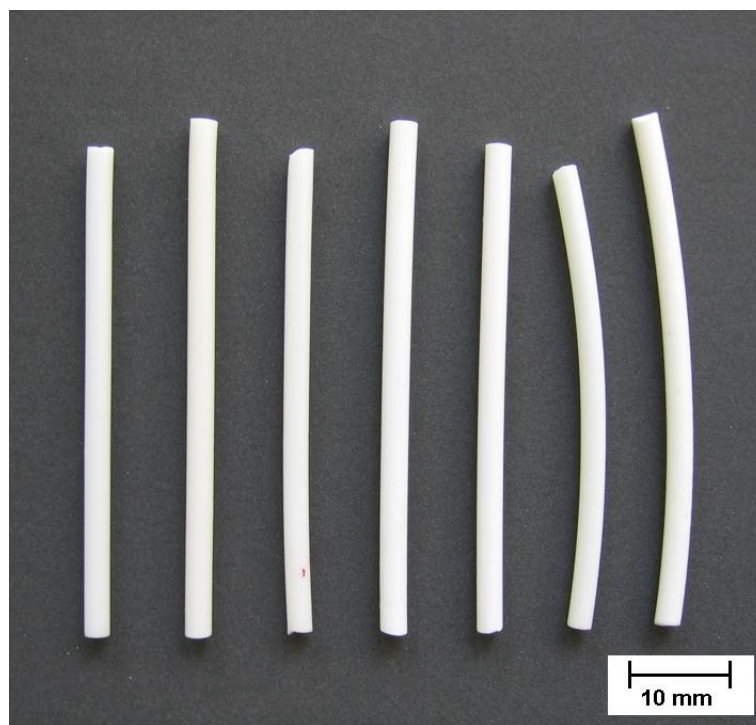
5.2.5 Shrnutí defektů vyskytujících se po slinování

Po slinování se ve vrstevnatých tyčinkách vyskytovaly tři hlavní defekty symetrické pravidelnosti vrstvy a jádra. Jedná se o nerovnoměrné rozložení vrstvy, rozdílné smrštění jádra (tvorba prstence), podélné prasknutí povrchové vrstvy a její odchlípnutí. Schéma těchto defektů je zobrazeno na obrázku 5.30.



Obr. 5.30 Schéma defektů u jednotlivých typů kompozitů po slinování.

Kromě trhlin vznikajících během slinování, popsanych výše, docházelo k průhybu tyčinek. Největší průhyb měly tyčinky ATZ, Z/ATZ, ZTA/REY. Jako velmi rovné se jevily tyčinky ze směsí Z a REY. Výsledné keramické vzorky, které se podařilo úspěšně slinout, jsou zobrazeny na obrázku 5.31. Kompozity Z/TM a Z/REY nejsou ve srovnání uvedeny, protože neměly požadovanou velikost již po extrakci pojiva nebo se rozlomily během slinování.



Obr 5.31 Slinuté keramické vzorky, zleva: Z, REY, TM, ZTA, ATZ, Z/ATZ, ZTA/REY.

5.3 Hustota a mikrostruktura keramických tyčinek

Pro porovnání homogenních a vrstevnatých tyčinek se vycházelo z předpokladu, že relativní hustoty jednotlivých materiálů jsou stejné.

5.3.1 Pórovitost extrahovaných homogenních tyčinek

Po extrakci pojiva byla změřena pórovitost tyčinek, která se porovnávala s objemovým plněním jednotlivých prášků ve směsích. Vypočtené relativní hustoty u extrahovaných homogenních tyčinek jsou uvedeny v tabulce 5.2.

Tabulka 5.2 Hustoty homogenních keramických tyčinek

vzorek	ρ_{rel} [%]	Podíl prášku ve směsi [obj. %]	Objemové smrštění po extrakci [%]
TM	61,25	50,5	10,75
Z	50,58	50,5	0,08
REY	64,05	59,7	4,35
ATZ	53,95	52,9	1,05
ZTA	58,96	59,4	-0,44

U vzorku ZTA je relativní hustota o 0,44 % nižší, než objemové plnění prášku, což mohlo být způsobeno chybou měření.

K největšímu objemovému smrštění došlo u vzorků TM a REY. K nejmenšímu obj. smrštění u vzorků Z a ATZ. Tím lze vysvětlit vznik defektů po extrakci pojiva u vrstevnatých těles Z/TM a Z/REY. Malé smrštění jádra tělesa (Z) bránilo smrštění povrchové vrstvy (TM nebo REY), a tím došlo k popraskání a delaminaci. Z toho plyne, že použité směsi musí mít pro

úspěšnou koextruzí podobné smrštění během extrakce (do ~ 4 obj. %), což bylo splněno u Z/ATZ a ZTA/REY.

5.3.2 Hustota slinutých homogenních tyčinek

Dosažené relativní hustoty včetně směrodatných odchylek (s) jsou uvedeny v tabulce 5.3.

Tabulka 5.3 Hustoty nevrstevných keramických tyčinek

vzorek	ρ_{rel} [%]	s [% t.h.]
TM	99,39	0,15
Z 1. režim slinování	99,22	0,12
Z 2. režim slinování	99,26	0,12
REY	99,41	0,12
ATZ	99,12	0,08
ZTA	98,11	0,09

Z dosažených hodnot lze vyvodit závěr, že zvolený 2. režim slinování byl optimální pro všechny keramické vzorky. Vzorek ZTA měl oproti ostatním variantám o 1% nižší relativní hustotu. U směsi Z, při porovnání 1. a 2. režimu slinování, je vidět, že vliv použití rychlejšího nebo pomalejšího slinování keramických vzorků je nepatrný. Z technologického hlediska je opět potřeba dbát na to, aby objemové smrštění jádra i povrchu při slinování bylo podobné. V případě, že jádro smršťuje výrazně více (> 4 obj. %), dojde k jeho oddělení od vrstvy, viz fotografie z vrstevnatého tělesa Z/TM (obrázek 5.15 až 5.17).

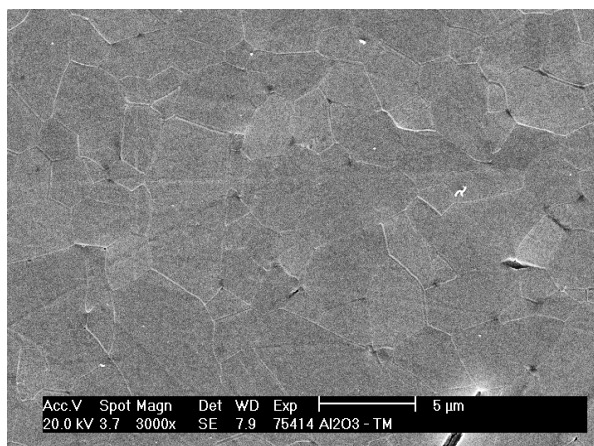
5.3.3 Mikrostruktura homogenních tyčinek

U homogenních vzorků se počítala velikost zrna pro porovnání se vzorky s vrstvou. Střední velikost zrn keramických vzorků je uvedena v tabulce 5.4.

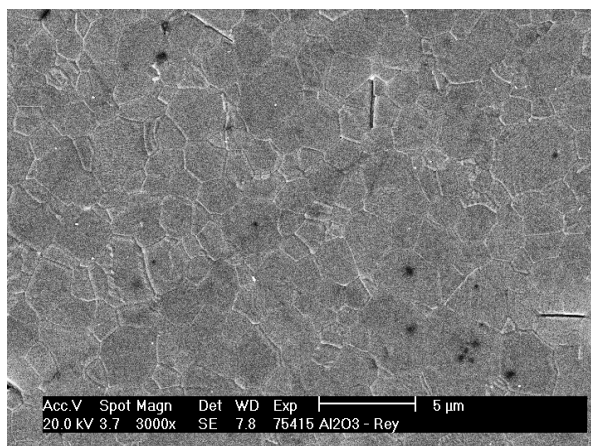
Tabulka 5.4 Velikost zrna monolitických vzorků

vzorek	velikost zrna [μm]
TM	2,504
Z 1. režim slinování	0,427
Z 2. režim slinování	0,405
REY	1,466
ATZ	0,399
ZTA	0,786

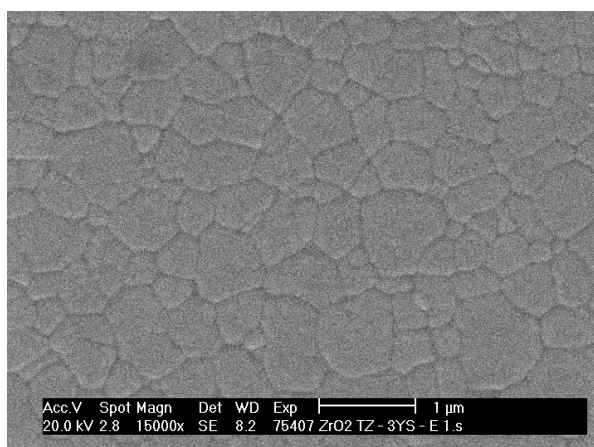
Velikost zrn Z se u obou režimů slinování příliš nelišila. Na obrázcích 5.32 až 5.37 jsou zobrazeny příklady mikrostruktury slinutých a tepelně naleptaných keramických vzorků. Tyto a další snímky sloužily jako podklady pro zjištění velikosti zrn.



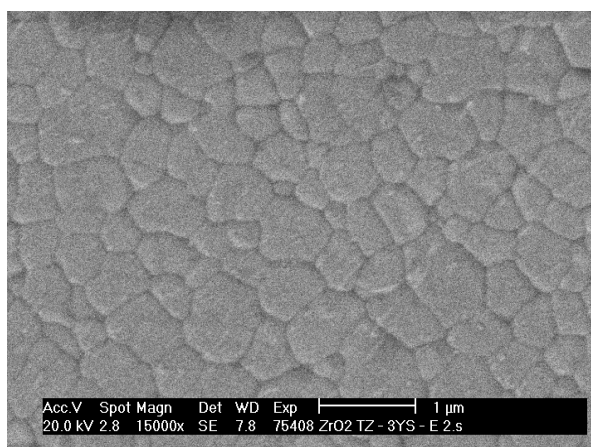
Obr. 5.32 Mikrostruktura vzorku TM.



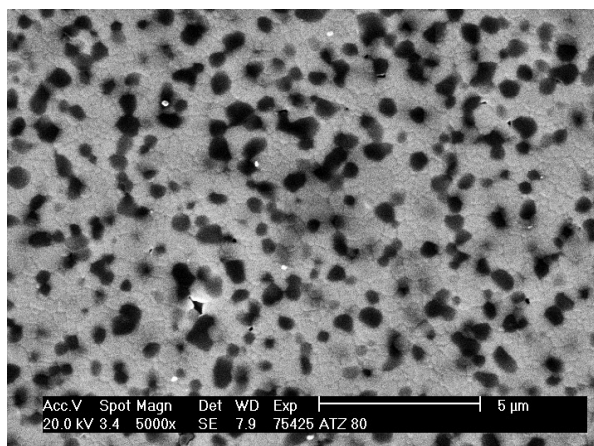
Obr. 5.33 Mikrostruktura vzorku REY.



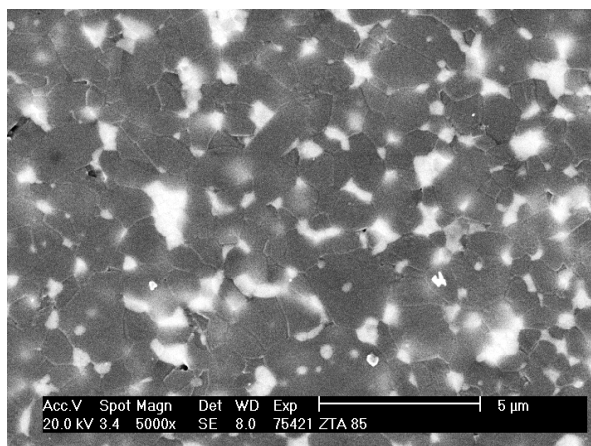
Obr. 5.34 Mikrostruktura vzorku Z,
1. režim slinování.



Obr. 5.35 Mikrostruktura vzorku Z,
2. režim slinování.



Obr. 5.36 Mikrostruktura vzorku ATZ.



Obr. 5.37 Mikrostruktura vzorku ZTA.

5.3.4 Mikrostruktura rozhraní vrstevných keramik

Střední velikost zrn jednotlivých složek na rozhraní keramických kompozitních vzorků je uvedena v tabulce 5.5, kde je zároveň provedeno srovnání s velikostí zrn homogenních vzorků.

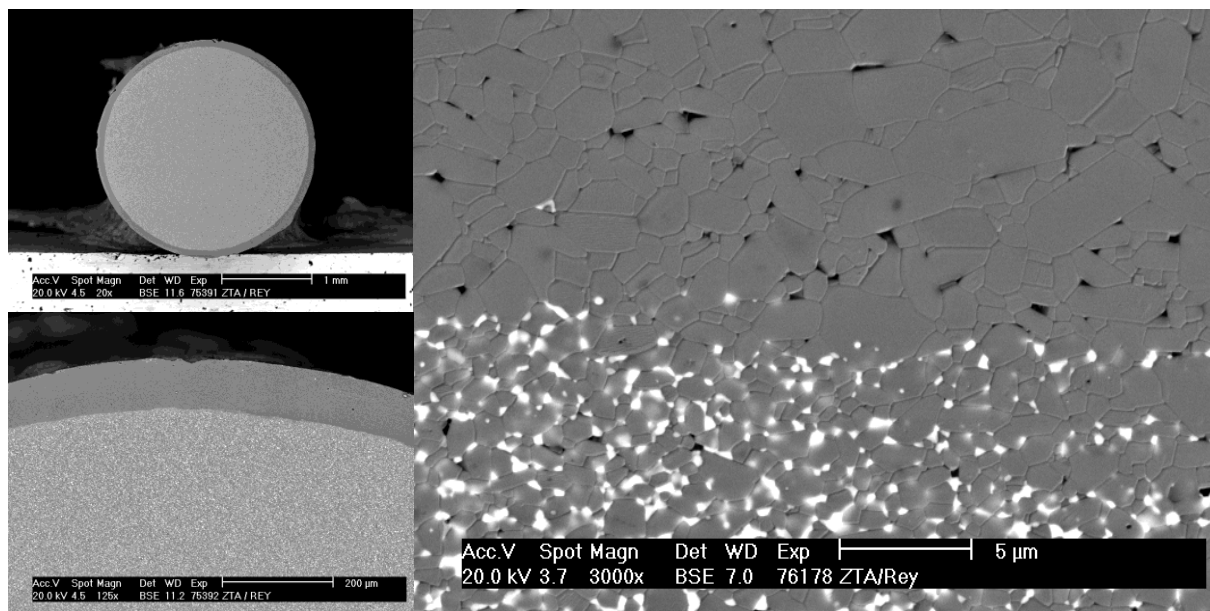
Tabulka 5.5 Srovnání velikostí zrn

vzorek A / B	kompozitní vzorky		homogenní vzorky	
	velikost zrna A [μm]	velikost zrna B [μm]	velikost zrna A [μm]	velikost zrna B [μm]
ZTA / REY	0,762	1,305	0,786	1,466
Z / ATZ	0,499	0,419	0,427	0,399
Z / TM	0,382	neurčeno	0,427	2,504

Pozn.: Vzorek Z/REY nebyl z důvodu nedokonalého slinutí připraven pro studium mikrostruktury

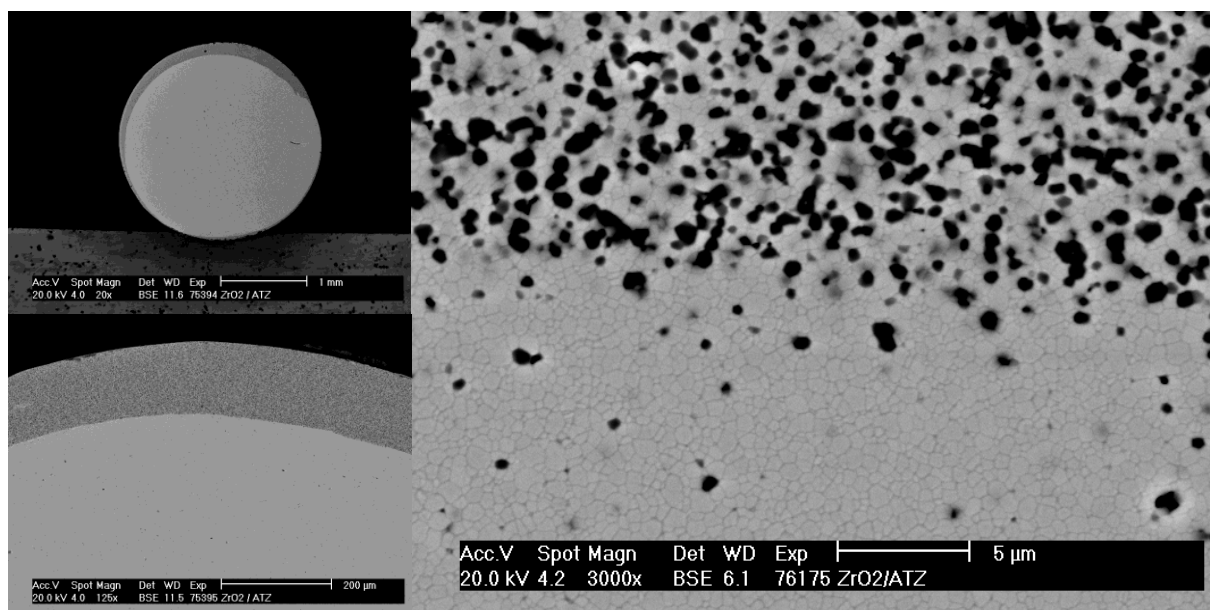
Velikost zrn na rozhraní vrstev kompozitních a homogenních tyčinkách se lišila v maximálním případě o 150 nm s tím, že v kompozitním vzorku byla velikost zrn menší. To mohlo být způsobeno nepřesností při měření nebo v některých případech i blokováním růstu zrn při slinování díky částečnému promísení materiálů jednotlivých vrstev.

Na obrázcích 5.38 až 5.40 jsou zobrazeny rozhraní a mikrostruktury slinutých a tepelně naleptaných kompozitních vzorků. Tyto a další snímky sloužily jako podklady pro zjištění velikosti zrn. Na obrázku 5.38 je mikrostruktura rozhraní vzorku ZTA/REY. Tmavší fáze je materiál REY a smíšená fáze je materiál ZTA. Mezi těmito fázemi je dokonale navazující rozhraní, které nebylo výrazně promísené. Na rozhraní nejsou viditelné žádné větší defekty, což nasvědčuje vysoké pevnosti rozhraní mezi fázemi.



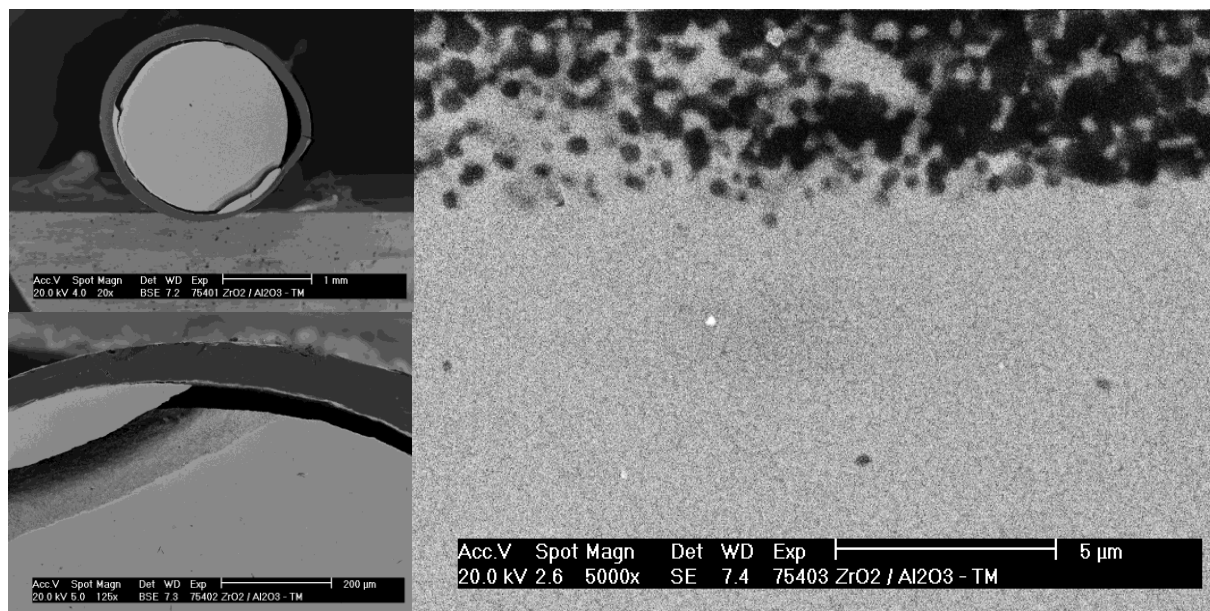
Obr. 5.38 Mikrostruktura kompozitu ZTA/REY.

Na dalším obrázku (obr. 5.39) je mikrostruktura rozhraní vzorku Z/ATZ. Světlejší fáze je materiál Z a smíšená fáze je materiál ATZ. Mezi těmito fázemi vzniklo opět úzké, dokonale navazující rozhraní. Defekty poblíž rozhraní nebyly zpozorovány.



Obr. 5.39 Mikrostruktura kompozitu Z/ATZ.

Na obrázku 5.40 je rozhraní kompozitu Z/TM, který se bohužel nepodařilo slinout v požadované délce, ale jeden ze vzorků dovolil připravit jej na studium mikrostruktury. Vrstvy byly opět dokonale propojené bez defektů a výrazného promísení. K oddělení povrchové vrstvy od jádra nedocházelo přímo na rozhraní materiálů, ale v materiálu jádra.



Obr. 5.40 Mikrostruktura kompozitu Z/TM.

6 Závěr

Na základě teoretických poznatků z literární rešerše bylo studováno tvarování keramických materiálů ZrO_2 , Al_2O_3 , ZTA a ATZ pomocí metody termoplastické koextruze. Příprava jednovrstvých polotovarů před koextruzí byla uskutečněna dvěma postupy, přičemž polostrojní postup umožnil dosáhnout rovnoměrnější vrstvy v koextrudovaných tělesech. Výsledky potvrdily, že lze jednovrstvé kompozity připravovat i za použití jednoduché kuželové trysky. Touto metodou bylo možné připravit keramické jednovrstvé tyčinky se strukturou jádro/vrstva: ZrO_2/ATZ a $\text{ZTA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o průměru $\sim 2,5$ mm a délce ~ 45 mm s menšími tvarovými deformacemi a vrstevnými defekty.

V další práci je nutné provést reologická měření a na jejich základě optimalizovat složení a vlastnosti plastických směsí pro dosažení žádané struktury kompozitů a vyšší geometrické přesnosti vrstev. Po přípravě bezdefektních vrstevných těles budou porovnány jejich mechanické vlastnosti s vlastnostmi homogenních těles.

7 Seznam použité literatury

- [1] KRENKEL, W. *Ceramic Matrix Composites*. Weinheim : Wiley-VCH-Verlag., 2008. 418 p. ISBN 978-3-527-31361-7.
- [2] DODD, A. - MURFIN, D. *Dictionary of Ceramics*. 3rd edition. The Institute of Materials, 1994. ISBN 0-901716-56-1.
- [3] ALLAIRE, F. - MARPLE, B.R. - BOULANGER, J. Injection molding of submicrometer zirconia: Blend formulation and rheology. *Ceramics International*. 20, (1994), ISSN 0272-8842, pp 319-325.
- [4] EVANS, J.R.G. Seventy ways to make ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 28, (2008), pp 1421–1432.
- [5] BOCH, P. - NIEPCE, J.-C. *Ceramic Materials : Processes, Properties and Applications*. 1st edition. USA : ISTE, 2007. 573 p. ISBN-13: 978-1-905209-23-1.
- [6] About.com : Coextrusion [online]. 2011 [cit. 2011-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://composite.about.com/library/glossary/c/bldef-c1139.htm>>.
- [7] HÄNDLE, F. et al. *Extrusion in Ceramics*. 1st edition. Springer, 2007. 470 s. Engineering Materials and Processes . ISBN 978-3-540-27100-0.
- [8] MOYA, José S. Layered Ceramics. *Advanced Materials*. 7, (1995), ISSN 0935-9648, pp 185 - 189.
- [9] RICHERRSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2nd edition.. New York: Marcel Dekker,1992. 860 p. ISBN 0-8247-8634-3.
- [10] Technologie keramiky [online]. 2007-01-12 [cit. 2011-05-21]. Silikátová keramika. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/technologie_keramiky.html>.
- [11] Technologie keramiky [online]. 2007-01-12 [cit. 2011-05-21]. Oxidová keramika. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/technologie_keramiky.html>.
- [12] AUERKARI Pertti, Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. *Technical research entre of finland. VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes* no. 1792, Espoo (1996), ISSN 1235-0605, 26 p.
- [13] Technologie keramiky [online]. 2007-01-12 [cit. 2011-05-21]. Neoxidová keramika. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/technologie_keramiky.html>.
- [14] Elements [online]. 2009 April [cit. 2011-05-21]. Copyright Mineralogical Society of America. Dostupné z WWW: <http://elements.geoscienceworld.org/content/vol5/issue2/images/large/111_Fig4_v5n2.jpeg>.

- [15] CLEGG, W. J. - KENDALL, K. - ALFORD, N. MCN. - BUTTON, T. W. – BIRCHALL, J. D.. A simple way to make tough ceramics. *Nature*. 347, (1990), pp 455-457.
- [16] LUBE, Tanja. Mechanical Properties of Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials*. 333, (2007), Trans Tech Publications, Switzerland, pp 87-96.
- [17] CHAN, Helen M. LAYERED CERAMICS: Processing and Mechanical Behavior. *Annual Review of Materials Science*. 27, (1997), pp 249-282.
- [18] CHARTIER, T. – ROUXER, T. Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 17, (1997), pp 299-308.
- [19] HILLMAN, C. – SUO, Z. – LANGE, F.F. CRACKING OF LAMINATES SUBJECTED TO BIAXIAL TENSILE STRAINS. *Journal of the American Ceramic Society*. 79, (2006), ISSN: 1551-2916, pp 2127-2403, .
- [20] Chemical Processing of Ceramics, Second Edition (Materials Engineering) by: Burtrand Lee, Sridhar Komarneni Publisher: CRC Press | 2nd edition (15 Jul 2005) | ISBN: 1574446487 | Pages: 756.
- [21] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd edition. New York: Routledge, 2003. ISBN 978-0-203-91226-3.
- [22] VIRKAR, A.V. – JUE, J. F. – HANSEN, J. J. – CUTLER, R .A. Measurement of Residual Stresses in Oxide-ZrO₂ Three Layer Composites, *Journal of the American Ceramic Society*. 71, (1988), pp 148-151.
- [23] BERMEJO, R. - TORRES, Y. - BAUDÍN, C. – SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J. Threshold strength evaluation on an Al₂O₃-ZrO₂ multilayered system. *Journal of the European Ceramic Society*. 27, (2007), pp 1443–1448.
- [24] REQUENA, J. - MORENO, R. - MOYA, J. S., Al₂O₃/Al₂O₃-ZrO₂ multilayer composites obtained by slip casting. *Journal of the American Ceramic Society*. 72 (1989), ISSN: 1551-2916, pp 1511-1513.
- [25] MOYA, J.S. - MORENO, R. - REQUENA, J. - TORRECILLAS, R. - FANTOZZI, G. Interfacial reaction in zircon-alumina multilayer composites, *Journal of the European Ceramic Society*. 7, (1991), pp 27-30.
- [26] WOHLFROMM, H. - PENA, P. - MOYA, J. S. - REQUENA, J. (1992), Al₂TiO₅ Formation in Alumina/Titania Multilayer Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, (1992), ISSN: 1551-2916, pp 3473–76.
- [27] Britannica Online Encyclopedia [online]. 2011 [cit. 2011-05-22]. Doctor blading. Dostupné z WWW:
<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic-art/583086/262/Steps-indoctor-blading-a-tape-casting-process-employed-in>>.

- [28] DE PORTU, Goffredo. *RESISTENZA ALL'USURA DI UN CERAMICO A STRUTTURA MULTILAMINARE*. Přednáška ve Faenza (Ravena, Itálie), 2003.
- [29] DAVIS, J. B. - KRISTOFFERSSON, A. - CARLSTROM, E. - CLEGG, W. J.. Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers. *Journal of the American Ceramic Society*. 83, (2000), ISSN: 1551-2916, pp 2369–74.
- [30] RUSSO, C. J. – HARMER, M. P. – CHAN, H. M. - MILLER, G.. A Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness. *Journal of the American Ceramic Society*. 75, (1992), ISSN: 1551-2916, pp 3396–400.
- [31] KUO, Dong-Hau - KRIVEN, W. M.. Fracture of multilayer oxide composites. *Materials Science and Engineering*. A241, (1998), pp 241–250.
- [32] BOCH, P. – CHARTIER, T. – HUTTEPAIN, M.. Tape casting of Al₂O₃/ZrO₂ laminated composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, (1989), ISSN: 1551-2916, pp C191–C2.
- [33] TARIOLLE, S. - REYNAUD, C. - THÉVENOT, F. - CHARTIER, T. - BESSON, J.L.. Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC–SiC and B₄C–B₄C laminates. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, (2004), pp 487–492.
- [34] LUCCHINI, E. - SBAIZERO, O.. Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Centrifugal Consolidation. *Journal of European Ceramic Society*, 15 (1995), pp 975-981.
- [35] MIŠÁK, J. Zhutňování keramických nanočásticových suspenzí pomocí odstředivých sil. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 26 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [36] KINEMUCHI, Y. – UCHIMURA, S. - WATARI, K. Centrifugal sintering of BaTiO₃/Ni layered ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), pp 2223–2226.
- [37] BESRA, L. - LIU, M.. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 52, (2007), pp 1–61.
- [38] NICHOLSON, P.S. - SARKAR, P. – HUANG, X. Electrophoretic deposition and its use to synthesize ZrO₂/Al₂O₃ micro-laminate ceramic–ceramic composites. *Journal of the Material Science*. 28, (1993), pp 6274–8.
- [39] YOU, C. – JIANG, D.L. - TAN, S.H.. SiC/TiC laminated structure shaped by electrophoretic deposition. *Ceramic International*. 30, (2004), pp 813–5.
- [40] *Handbook of advanced ceramics machining*. Edited by MARINESCU, I. D., 1st edition. CRC Press, 2007. 365 s. ISBN-13: 978-0-8493-3837-3.
- [41] LEVY, S. - CARLEY, J. F. *Plastics extrusion technology handbook*. Industrial Press, (1989) New York, Second Edition.

- [42] REED, J. S.. Principles of ceramics processing. John Wiley & Sons, Inc., (1998) New York, Second Edition.
- [43] GERMAN, R.M. *Powder injection molding, Princeton*, Metal Powder industries Federation (1990). ISBN 0918404959 529 s.
- [44] EVANS, J.R.G.: Injection moulding of fine ceramics. In: Advanced ceramic processing and technology, BINNER, J.G.P. (Ed.), Vol.1, New Jersey, Noyes Publications 1990, pp 215-254.
- [45] MUTSUDDY, B.C. - FORD, R.G.: *Ceramic injection moulding*. London: Chapman and Hall, 1995. ISBN 0-420-53810-5.
- [46] LEE-DESAUTELS, R. *Theory of van der Waals Forces as Applied to Particulate Materials*. Paducah (KY), USA: Copyright © 2005 R. Lee-Desautels, Licensed to ERPT, 8 s.
- [47] DUTTA, J. – HOFMANN, H. Self-Organization of Colloidal Nanoparticles. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. California: American Scientific Publishers. 9, (2004), ISBN 1-58883-065-9, pp 617-640.
- [48] TRUNEC, M. Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion. *Journal of the European Ceramic Society*. 24, (2004), ISSN 0955-2219, pp 645–651.
- [49] KAŠTYL, J. Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 54 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.
- [50] KUMAR, C.S. – BALAGOPAL, N. – DAMODARAN, A.D. – WARRIER, K.G.K. Processing and Densification of Ceria-Zirconia Ceramic through Extrusion of Ceramic-Polymer Mixture. *Ceramics International*. 20, (1994), ISSN 0272-8842, pp 183-187.
- [51] SONG, J.H. – EVANS, J.R.G. The Injection Moulding of Fine and Ultra-Fine Zirconia Powders. *Ceramics International*. 21, (1995), ISSN 0272-8842, pp 325-333.
- [52] MUTSUDDY, B.C. Study of Ceramic Injection Molding Parameters. *Advanced Ceramic Materials*. 2, (1987), ISSN 0883-5551, pp 213-218.
- [53] MUTSUDDY, B.C. Formulation of Injection Molding Binder Systems. *Chemical Engineering Communications*. 74, (1988), ISSN 0098-6445, pp 137-153.
- [54] POWELL, J. – BLACKBURN, S.. Co-extrusion of multilayered ceramic micro-tubes for use as solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*. 30, (2010), pp 2859–2870.
- [55] KAYA, C. - BUTLER, E. G.. Near net-shape manufacturing of alumina/zirconia high temperature ceramics with fine scale aligned multiphase microstructures using co-extrusion. *Journal of Materials Processing Technology*. 135, (2003), pp 137–143.

- [56] GERMAN, R.M. - BOSE, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton: Metal Powder Industries Federation. Princeton, 1997, 413 p. ISBN187895461X.
- [57] SHAW, H.M. - EDIRISINGHE, M.J. Removal of Binder From Ceramic Bodies Fabricated Using Plastic Forming Methods. *American Ceramic Society Bulletin*. 72, (1993), ISSN 0002-7812, pp 94-99.
- [58] DONG, C. – BOWEN, H.K.J. Hot-Stage Study of Bubble Formation During Binder Burnout. *Journal of the American Ceramic Society*. 72, (1989), ISSN 0002-7820, pp 1082 – 1087.
- [59] GERMAN, R.M. Theory of Thermal Debinding. *International Journal of Powder Metallurgy*. 23, (1987), ISSN 0888-7462, pp 237-245.
- [60] ROBINSON, G.C. Extrusion defects. In: Onoda GY, Hench LL (eds) *Ceramic Processing before Firing*. John Wiley & Sons, 1978, p. 391-407. ISBN 0471654108.
- [61] KULIKOV, O.L. - HORNUNG, K. A simple geometrical solution to the surface fracturing problem in extrusion processes. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 98, (2001), pp 107-115.
- [62] DOOLEY, J. Viscoelastic flow effects in multilayer polymer coextrusion. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002, ISBN 90-386-2983-4, 133 p.
- [63] LIANG, Z. – BLACKBURN, S. Analysis of crack development during processing of laminated ceramic tubes. *Journal Of Materials Science*. 37, (2002), pp 4227 – 4233.